

Laserinduzierte Fluoreszenzuntersuchungen
der Reaktionen
von Fluor-Atomen mit einfachen Iodiden

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

des Fachbereichs Physik

der Ludwig - Maximilians - Universität München

vorgelegt von

Lothar Stein

München, Mai 1978

**Laserinduzierte Fluoreszenzuntersuchungen
der Reaktionen
von Fluor-Atomen mit einfachen Iodiden**

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik

der Ludwig - Maximilians - Universität München

vorgelegt von

Lothar Stein

München, Mai 1978

1. Berichterstatter Prof. Dr. H. Walther

2. Berichterstatter Prof. Dr. R. Sizmann

Tag der mündlichen Prüfung: 20.7.78

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Reaktionskinetische Experimente mit Molekularstrahlen	2
2.1. Klassische Nachweismethoden	2
2.2. Chemolumineszenz	4
2.3. Laserinduzierte Fluoreszenz	5
3. Untersuchte chemische Reaktionen	9
4. Experimenteller Aufbau	12
4.1. Prinzip des Aufbaus	12
4.2. Vakuumapparatur	13
4.3. Molekularstrahlquellen	15
4.3.1. Iodidstrahl	15
4.3.2. Fluor-Atomstrahl	19
4.3.3. Fluor-Atomstrahlunterbrecher	24
4.4. Laser	25
4.5. Fluoreszenzlicht-Nachweis	28
4.5.1. Photonenzählsystem	28
4.5.2. Fluoreszenzlicht-Abbildung	31
4.6. Störeffekte	31
4.6.1. Mikrowellen-Entladungsleuchten	32
4.6.2. Laserstreulicht	34
4.7. Nachweisempfindlichkeit der Apparatur	36

5.	Durchführung der Experimente	38
6.	Auswertung	46
6.1.	Spektroskopie von IF	46
6.2.	Reaktionsenergien der untersuchten Reaktionen	48
6.3.	Vibrationsanalyse	50
6.4.	Umrechnung von Dichte- auf Fluß-Verteilungen	54
6.5.	Rotationsanalyse	60
7.	Ergebnisse	64
7.1.	Vibrations-Besetzungsverteilungen von IF	64
7.2.	Relative Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Reaktionen	72
7.3.	Rotationsrelaxation von IF	74
7.4.	Rotations-Besetzungsverteilungen von IF	78
8.	Diskussion der Ergebnisse	82
9.	Zusammenfassung	87
10.	Literaturverzeichnis	88

1. Einleitung

In den letzten Jahren haben reaktionskinetische Untersuchungen unter Molekularstrahlbedingungen zunehmend an Bedeutung gewonnen. Im Gegensatz zu den traditionellen reaktionskinetischen Untersuchungen, die bei vergleichsweise hohem Druck in Zellen oder Strömungssystemen durchgeführt wurden, ist es unter Molekularstrahlbedingungen möglich, den unverfälschten Zustand eines Reaktionsproduktes direkt nach der Reaktion zu beobachten. Wegen der geringen Teilchendichte sind dazu allerdings extrem empfindliche Nachweismethoden erforderlich. Die Entwicklung der reaktionskinetischen Experimente unter Molekularstrahlbedingungen ist deshalb im wesentlichen durch die Entwicklung der zur Verfügung stehenden Nachweismethoden bestimmt gewesen. Kapitel 2 gibt darüber einen kurzen Überblick.

Die jüngste Nachweismethode ist die von Zare und Mitarbeitern /1/ initiierte Anwendung der laserinduzierten Fluoreszenz. Bei den bisher vorliegenden Arbeiten wurde die mögliche Empfindlichkeit dieser Technik durch die Anwendung von gepulsten Farbstofflasern bei weitem nicht ausgenutzt. In der vorliegenden Arbeit werden deshalb erstmals kontinuierliche Farbstofflaser zur Produktmolekülanalyse eingesetzt.

Zur detaillierten Untersuchung wurden drei Reaktionen ausgewählt, über die teilweise schon Informationen aus Winkelverteilungsmessungen vorlagen. Die Messungen mit laserinduzierter Fluoreszenz werden zusammen mit dem schon vorhandenen Material ein weitgehend vollständiges Bild vom Ablauf der Reaktionen ergeben.

2. Reaktionskinetische Experimente mit Molekularstrahlen

Das Ziel reaktionskinetischer Experimente ist es, möglichst detaillierte Aussagen über den mikroskopischen Ablauf chemischer Reaktionen machen zu können. Das ideale Experiment würde zustandsspezifische Geschwindigkeitskonstanten und die dazugehörigen Streuwinkelverteilungen liefern. Diese Daten sind unter anderem zur Entwicklung und zum Test theoretischer Modelle erforderlich.

Das Hauptproblem reaktionskinetischer Experimente besteht darin, die Reaktionsprodukte in ihrem unverfälschten Entstehungszustand zu detektieren. Dazu müssen die Produktmoleküle direkt nach der Reaktion beobachtet werden, bevor sie mit anderen Molekülen stoßen und relaxieren können.

Bei geringen Teilchendichten sind die Stoßraten klein und die Moleküle können für eine relativ lange Zeit und damit auch über eine relativ große Strecke stoßfrei beobachtet werden. Aus diesem Grund ist die Technik gekreuzter Molekularstrahlen zu einer Standardanordnung für detaillierte reaktionskinetische Experimente geworden. Die Produktmoleküle, die im Überlappungsbereich der Molekularstrahlen der Reaktanden entstehen, liegen dabei in so geringer Konzentration vor, daß nur hochempfindliche Nachweismethoden verwendet werden können.

Die ersten Experimente wurden mit Teilchendetektoren durchgeführt, später kamen optische Nachweismethoden, Chemolumineszenz und laserinduzierte Fluoreszenz hinzu. Im folgenden werden die einzelnen Methoden kurz beschrieben.

2.1. Klassische Nachweismethoden

Als Teilchendetektoren standen in den 50er Jahren nur Oberflächenionisationsdetektoren zur Verfügung /2/, die die

Experimente auf Alkali und alkaliähnliche Produktmoleküle beschränkten. Erst nach der Einführung massenspektrometrischer Nachweismethoden /3/ wurde es möglich, eine große Anzahl unterschiedlicher Reaktionen zu untersuchen. Die Ergebnisse solcher Messungen sind die Streuwinkelverteilungen der Produktmoleküle. Die Translationsenergieverteilung kann durch Geschwindigkeitsanalyse der Produktmoleküle bestimmt werden, wenn Reaktandenstrahlen mit bekannter und möglichst enger Geschwindigkeitsverteilung verwendet werden /4/. Mit diesen Daten können die Streuwinkelverteilungen im Schwerpunktsystem bestimmt werden, die detaillierte Rückschlüsse auf den Reaktionsablauf zulassen.

Die Genauigkeit der Geschwindigkeitsanalyse der Produktmoleküle ist im allgemeinen viel zu gering, um die Quantelung der Geschwindigkeit aufgrund verschiedener Vibrations- oder Rotationsanregung der Produktmoleküle messen zu können (Ausnahme /5/). Deshalb ist mit der beschriebenen Messmethode keine detaillierte Aussage über Vibrations- oder Rotationsenergieverteilung möglich.

Bei einigen Molekülen ist es möglich, durch Ablenkungs- oder Resonanzanordnungen mit elektrischen und magnetischen Feldern (z.B. /5/ und /6/) Aussagen über die internen Zustandsverteilungen der Produktmoleküle zu erhalten. Die Auflösung der Experimente ermöglicht meist nur Angaben der Rotationsverteilungen, die über mehrere Quantenzustände gemittelt sind. Diese Methoden setzen außerdem eine genaue Kenntnis des Verhaltens der betreffenden Moleküle in den elektrischen oder magnetischen Feldern voraus. Eine genauere und universellere Bestimmung der internen Zustandsverteilungen ist mit den optisch spektroskopischen Methoden möglich.

2.2. Chemolumineszenz

Die Infrarot-Chemolumineszenz des Produktmoleküls HCl wurde erstmals 1960 zur internen Zustandsanalyse ausgenutzt /8/. Im Laufe der darauf folgenden Jahre hat diese Methode wesentlich zur Erweiterung des reaktionskinetischen Wissens beigetragen.

Die Strahlungslebensdauern der Rotations-Vibrations-Übergänge im infraroten Spektralbereich liegen in der Größenordnung von 10^{-3} s. oder länger. Deshalb ist es sehr schwierig, einerseits Produktmoleküle in genügender Anzahl zu erzeugen, um die Rauschschwelle der Detektoren zu überwinden und andererseits die Teilchendichte in der Reaktionszone klein genug zu halten, um eine Relaxation der internen Energieverteilung zu verhindern. Dieses Problem ist die Ursache dafür, daß die Produktmolekülanalyse mit IR-Chemolumineszenz im wesentlichen nur auf Halogen-Wasserstoffe angewendet wurde. Diese Moleküle haben relativ kurze Strahlungslebensdauern und ihre Spektren liegen im Bereich von 2μ bis 4μ , in dem Infrarotdetektoren besonders empfindlich sind.

Die sichtbare Chemolumineszenz wurde erstmals 1970 zur internen Zustandsanalyse eines Reaktionsproduktes verwendet /9/. Da die Strahlungslebensdauern elektronischer Übergänge im sichtbaren Spektralbereich typischerweise bei 10^{-6} s. liegen und sehr empfindliche Strahlungsdetektoren (Photonenzähler) vorhanden sind, ist es mit dieser Methode relativ einfach, vollständig unrelaxierte Produktenergieverteilungen zu messen. In letzter Zeit wurde erstmals die sichtbare Chemolumineszenz durch photographische Auswertung der Reaktionszone benutzt, um Aussagen über die Winkelverteilung des Reaktionsproduktes BaO zu erhalten /10/.

Die Anwendung der sichtbaren Chemolumineszenz zur Untersuchung von chemischen Reaktionen ist dadurch beschränkt, daß nur sehr exotherme Reaktionen untersucht werden können und daß bei diesen Reaktionen der Reaktionskanal, der zu elektronischer Anregung eines Produktmoleküls führt, im allgemeinen nur einen kleinen Anteil am gesamten Reaktionsquerschnitt hat.

2.3. Laserinduzierte Fluoreszenz

Die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) wurde erstmals 1972 von Zare und Mitarbeitern /1/ zur Zustandsanalyse des Produktmoleküls BaO verwendet. Die Moleküle werden dabei mit einem durchstimmbaren Farbstofflaser zustandsselektiv in ein elektronisches Niveau angeregt. Die gesamte Fluoreszenzintensität bei einer Laser-Wellenlänge ist ein Maß für die Besetzungsdichte des angeregten Rotations-Vibrationsniveaus des Grundzustandes. Diese Methode verbindet die Vorteile der IR und der sichtbaren Chemolumineszenz. Es werden einerseits Produktmoleküle im elektronischen Grundzustand nachgewiesen, andererseits ist die Detektion im sichtbaren Spektralbereich und deshalb sehr empfindlich. Im Gegensatz zur Infrarot-Chemolumineszenz können auch Moleküle im untersten Vibrationsniveau des elektronischen Grundzustandes beobachtet werden.

Die hohe Empfindlichkeit des LIF-Nachweises erlaubt es, die Produktmoleküle auch außerhalb der Überlappungsregion der Reaktandenstrahlen zu messen. Dadurch werden Winkelverteilungsmessungen mit aufgelöster Rotations- und Vibrationsverteilung möglich. Die erste Arbeit in dieser Richtung wurde 1974 durchgeführt /11/.

Bisher wurden alle Arbeiten, bei denen LIF als Nachweismethode verwendet wurde, mit stickstofflasergepumpten Farbstofflasern durchgeführt. Da die Repetitionsrate und die Pulsdauer dieser Laser beschränkt ist, wurden im allgemeinen weniger als 0,1 % der erzeugten Produkte nachgewiesen. In der vorliegenden Arbeit werden deshalb erstmals kontinuierliche Farbstofflaser verwendet. Neben der höheren Nachweisempfindlichkeit bieten sie die Möglichkeit, mit phasenempfindlichem Nachweis und mit extrem schmaler Bandbreite zu arbeiten.

Die LIF als Nachweismethode ist dadurch beschränkt, daß sie nur auf Moleküle angewendet werden kann, die einen stabilen tiefliegenden elektronischen Zustand haben, der mit den verfügbaren Farbstofflasern angeregt werden kann ($30\,000\text{ cm}^{-1}$ bis $10\,000\text{ cm}^{-1}$). Das bedeutet, daß im wesentlichen nur 2-atomige Moleküle beobachtet werden können. Die spektroskopischen Konstanten der nachzuweisenden Moleküle, insbesondere auch die Franck-Condon Faktoren der beteiligten Übergänge, müssen bekannt sein. Das bewirkt eine weitere Einschränkung der detektierbaren Moleküle.

Die LIF kann außerdem nur dann zur Produktmolekülanalyse verwendet werden, wenn beide Reaktanden in dem zum Nachweis nötigen spektralen Laserbereich keine oder nur sehr schwache Fluoreszenz aufweisen. Bei Experimenten mit gepulsten Lasern kann eine schwache Reaktandenfluoreszenz durch zeitlich selektiven Nachweis unterdrückt werden, wenn die elektronischen Zustände des Produkt- und des Reaktanden-Moleküls eine deutlich unterschiedliche Lebensdauer haben.

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals eine phasenempfindliche Nachweismethode benutzt, die beim Einsatz von kontinuierlichen Anregungslasern ein allgemein anwend-

bares Verfahren zur Unterdrückung auch relativ starker Reaktanden-Fluoreszenz darstellt.

Die beschriebenen Verfahren zum detaillierten Nachweis von chemischen Reaktionsprodukten, Teilchendetektion, Chemolumineszenz und laserinduzierten Fluoreszenz haben insbesondere in bezug auf die untersuchten Moleküle komplementäre Anwendungsgebiete. Deshalb werden alle Verfahren weiterentwickelt und es ist nicht abzusehen, daß sich eine universelle Methode herauskristallisieren wird. Für die optischen Methoden gibt Tabelle 1 eine Aufstellung der untersuchten Moleküle. Man erkennt, daß die Moleküle, bei denen laserinduzierte Fluoreszenz angewendet wurde, sich auch für Chemolumineszenzuntersuchungen im sichtbaren Spektralbereich eignen; eine andere Klasse von Molekülen ist dagegen nur durch IR-Chemolumineszenz nachweisbar.

Tabelle 1 Produktmoleküle, die unter Molekularstrahlbedingungen spektroskopisch nachgewiesen wurden

Methode	Untersuchte Produktmoleküle	
Laserinduzierte Fluoreszenz	BaX	X = F, Cl, Br, I
	CaCl	
	MF	M = Ca, Sr, Ba
	MCN	
	M'O	M' = Ba, Sc, Y, Al
	OH	
Sichtbare Chemolumineszenz	BaX	X = Cl, Cl ₂ , I
	MCl	M = Ca, Sr, Ba
	MO	
	AlX	X = F, Cl, Br, I
	AlO	
	IF	
	S ₂	
IR Chemolumineszenz	HX,	X = F, Cl, Br, I
	DX	
	CO	
	OH	

3. Untersuchte chemische Reaktionen

In den letzten Jahren sind insbesondere von Clyne, Coxon und Mitarbeitern die 2-atomigen Mischhalogenmoleküle spektroskopisch untersucht worden /12/, /13/. Laserspektroskopische Messungen liegen von den Molekülen BrF, IF und ICl vor /14/, /15/. Diese Moleküle haben jeweils zwei elektronische Zustände, die mit sichtbaren Lasern angeregt werden können. Die tieferliegenden A-Zustände haben Lebensdauern im Bereich von Millisekunden, für die höherliegenden Zustände wurden Lebensdauern im Bereich von Mikrosekunden gemessen /16/. Die spektroskopischen Daten der B-Zustände, einschließlich der Franck-Condon Faktoren für den Übergang zum Grundzustand, sind durch die Arbeiten von Clyne und Mitarbeitern bekannt /14/, /15/. Der B - X Übergang der angegebenen Mischhalogene ist demnach sehr gut zur Zustandsanalyse der betreffenden Moleküle durch laserinduzierte Fluoreszenz geeignet.

Prinzipiell könnten mit den vorliegenden Daten alle Reaktionen, die eines der Moleküle BrF, IF oder ICl als Produkt haben, durch laserinduzierte Fluoreszenz untersucht werden. Für die vorliegende Arbeit wurden Reaktionen gewählt, die das Molekül mit der größten Fluoreszenzausbeute, IF, als Produkt haben.

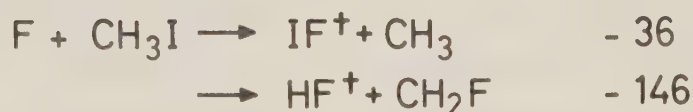
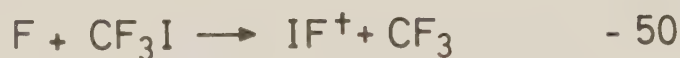
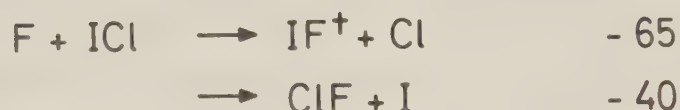
Die untersuchten Reaktionen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Reaktionsenthalpien wurden mit den Angaben in /17/, /15/ und /18/ berechnet. Der für die Bildungsenthalpie von ΔH_f° 298 von IF in /17/ angegebene Wert von -94,77 kJ/mol beruht auf der von Durie 1951 /26/ spektroskopisch bestimmten Dissoziationsenergie von IF. Clyne und Mitarbeiter geben in /15/ einen wesentlich genaueren Wert an. Mit diesem neuen Wert der Dissoziationsenergie erhält man für die Bildungs-

enthalpie von IF einen Wert von $\Delta H_{f, 298}^{\circ} = - 89,29 \text{ kJ/mol}$. Dieser korrigierte Wert wurde für die Berechnungen der Reaktionsenthalpien in Tabelle 2 benutzt.

Tabelle 2

$\Delta H_{298}^{\circ} [\text{kJ/mol}]$

Untersuchte
chemische
Reaktionen



Bei der Reaktion $\text{F} + \text{CH}_3\text{I}$ liegen ausführliche Winkelverteilungsmessungen von IF /19/ und detaillierte Chemolumineszenzmessungen von HF /20/ vor. Mit einer Messung der internen Energieverteilung von IF durch laserinduzierte Fluoreszenz wird eine nahezu vollständige Beschreibung des mikroskopischen Ablaufs der Reaktion möglich. Außerdem können die Aussagen aus den verschiedenen Messungen auf Konsistenz überprüft werden.

CF_3I wurde als Reaktionspartner gewählt, um festzustellen, wie sich die gegenüber CH_3I gelockerte C-I Bindung und der unterschiedliche Methylrest auf die Energieverteilung des Produktes IF auswirken. Über die Reaktion $\text{F} + \text{CF}_3\text{I}$ liegen noch keinerlei reaktionskinetische Messungen vor.

Die Reaktion $F + ICl$ ist eine typische $A + BC$ Reaktion. Deshalb ist es von besonderem Interesse, wie sich die interne Energieverteilung des IF im Vergleich zu der anderen Reaktion verhält. Der Reaktionskanal, der zu ClF führt, ist spektroskopisch nicht zu beobachten, da das Molekül ClF keine laserinduzierte Fluoreszenz zeigt /15/. Nach /21/ ist der Anteil dieses Kanals etwa 20 %. Bisher liegt bei der Reaktion $F + ICl$ nur eine Winkelverteilungsmessung des Produktes IF von Grice und Mitarb. vor /22/. Die Beobachtung der laserinduzierten IF Fluoreszenz ist bei dieser Reaktion durch Fluoreszenz des Reaktanden ICl , die im gleichen Spektralbereich liegt, sehr erschwert. Nur durch Verwendung eines kontinuierlichen Anregungslasers und den Einsatz einer phasenempfindlichen Nachweisttechnik ist eine Beobachtung der IF Fluoreszenz möglich.

4. Experimenteller Aufbau

4.1. Prinzip des Aufbaus

Für die experimentellen Untersuchungen der in Kapitel 3 beschriebenen Reaktionen wurde die in Abb. 1 gezeigte Anordnung mit gekreuzten Reaktanden-Molekularstrahlen gewählt. Der Laserstrahl zur Diagnostik der Reaktionsprodukte führt senkrecht zur Ebene der Molekularstrahlen durch das Streuzentrum. Die Fluoreszenzlichtdiagnostik erfolgt senkrecht zum Laserstrahl. In den folgenden Abschnitten dieses Kapitels sind die einzelnen Komponenten des Experiments detailliert beschrieben.

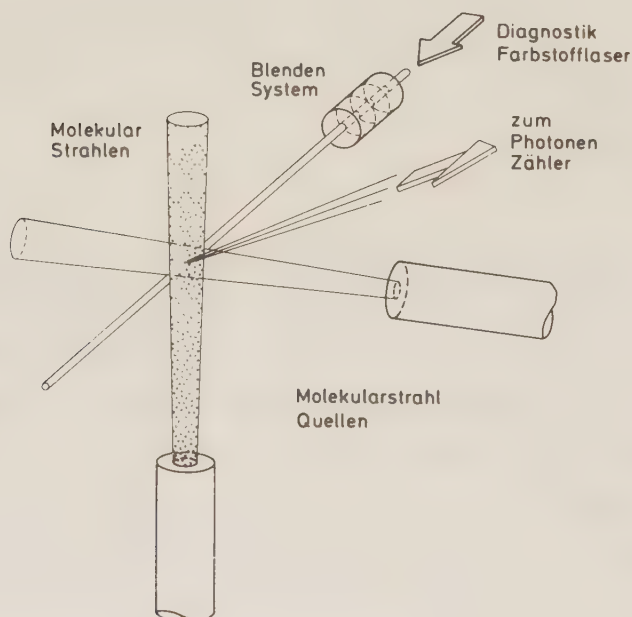


Abb. 1 Prinzipieller Aufbau des Molekularstrahl-Experiments.

4.2. Vakuumanapparatur

Die Vakuumanapparatur besteht aus einer Kryopumpe mit integriertem Reaktionsraum (Sonderanfertigung Fa. Balzers, Liechtenstein). Durch die Kaltwände der Kryopumpe ist direkt gewährleistet, daß die Rückstreuung der Moleküle von der Wand ins Reaktionszentrum minimal ist. Außerdem ist bei Experimenten mit aggressiven Gasen, wie z.B. Fluor, wegen der niedrigen Temperatur keine Korrosion zu befürchten. Im Vergleich zu einer konventionellen Vakuumpumpe ist die Kryopumpe sehr kompakt.

Abb. 2 zeigt die Apparatur und die Anordnung der später beschriebenen Komponenten. Der äußere Mantel der Apparatur ist auf Zimmertemperatur, der innere Mantel wird durch flüssigen Stickstoff (LN_2) auf einer Temperatur von 77 K gehalten. Zwei zusätzliche Kühlflächen werden durch ein Helium Kühlaggregat mit geschlossenem Kreislauf auf 14 K abgekühlt. Die Kühlleistung dieses Aggregats beträgt bei 14 K etwa 1 W, bei 20 K etwa 4 W. Um die Adsorption von Wasserstoff zu ermöglichen, sind die 14 K Kühlbleche mit Aktivkohle beschichtet. Mit dieser Ausrüstung können alle Gase außer Helium gepumpt werden.

Zur Druckmessung in den Bereichen von 10^{-1} bis 10^{-6} mbar und von 10^{-3} bis 10^{-8} mbar sind zwei Ionisationsvakuumeterrohren eingebaut. Beide Röhren sind im Raum zwischen Zimmertemperatur- und LN_2 -Mantel angebracht. Ohne Gaseinlaß herrscht dort der gleiche Druck wie im Inneren der Apparatur. Bei betriebltem Gaseinlaß wird der gemessene Druck etwas höher sein als der Druck direkt vor der 14 K Kühlfläche.

Alle Gaseinlässe, die in den Innenraum der Vakuumanapparatur führen und wärmer als Zimmertemperatur sind, müssen durch LN_2 gekühlte Flächen abgeschirmt werden. Dadurch wird ge-

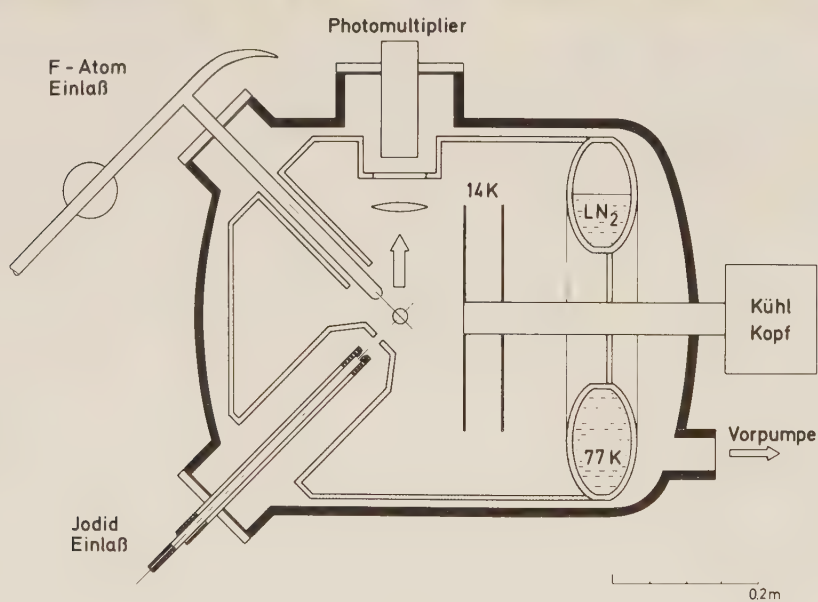
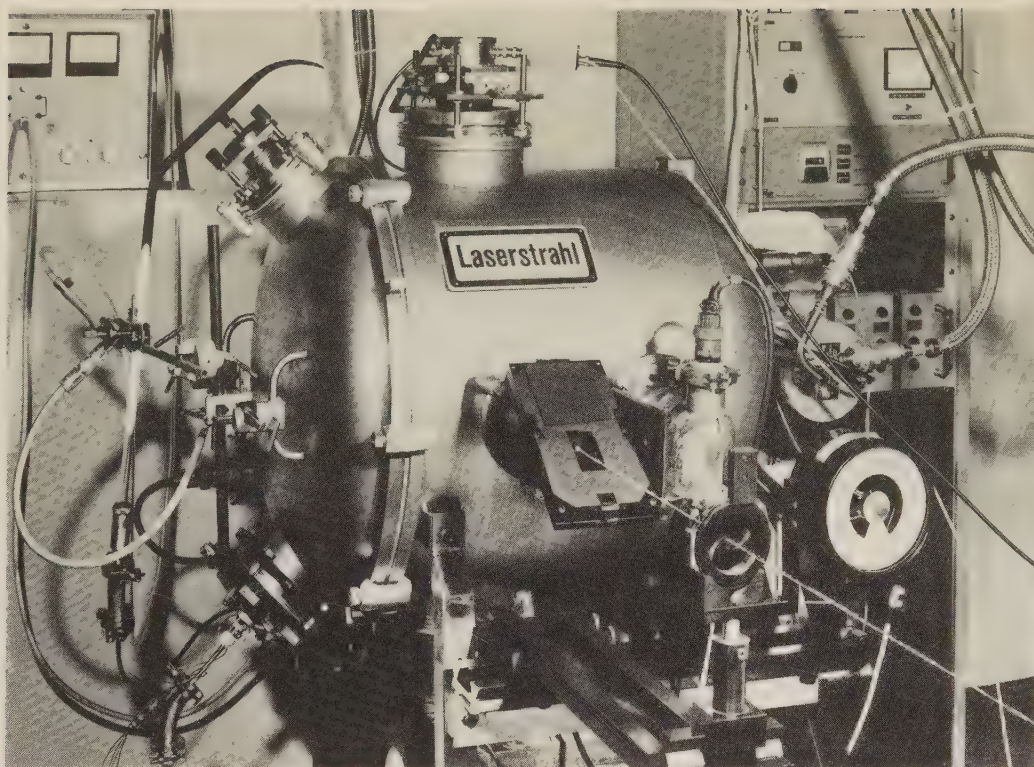


Abb. 2

Oberes Bild: Gesamtansicht der Vakuumapparatur.
Der Laserstrahl wird von schräg rechts
in die Apparatur eingestrahlt.

Unteres Bild: Querschnitt durch die Apparatur

währleistet, daß die 14 K Kühlfläche möglichst wenig Wärmestrahlung aufnimmt und damit die gesamte Kühlleistung zum Adsorbieren und Einfrieren der Gase zur Verfügung steht.

Vor Inbetriebnahme muß die Apparatur mit einer Vorpumpe auf weniger als 0,1 mbar evakuiert werden. Zum Erreichen des Endvakuums von etwa 10^{-8} mbar braucht die Kryopumpe eine Zeit von 2 - 3 Stunden.

Bei einem für Molekularstrahlbetrieb typischen Gaseinlaß von 10 bis 20 SCCM (Standard Kubikzent. pro Minute) konnte die Apparatur mit den Gasen CF_4 , F_2 , Ar, ohne Sättigungserscheinungen mehr als 20 Stunden betrieben werden. Der Druck betrug bei den angegebenen Gasflüssen 4 bis $8 \cdot 10^{-5}$ mbar. Dabei wurden 4 - 6 l flüssiger Stickstoff pro Stunde verbraucht.

4.3. Molekularstrahlquellen

4.3.1. Iodidstrahl

Die verschiedenen Iodide CH_3I , CF_3I und ICl erfordern eine unterschiedliche Handhabung. Ihre für die Experimente relevanten Daten, wie z.B. Dampfdruck und Zersetzungstemperatur, sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Das gesamte Iodid-Gaseinlaßsystem ist in Abb. 3 gezeigt.

Abb. 3

Iodid-Gaseinlaß



Tabelle 3 Iodidstrahl Reagenzien

Reagenzien	Bezugsquelle	Reinheit	Aggregatzustand bei 300 K	Dampfdruck bei 300 K [bar]	spez. Wärme c_p [cal/mol K]	Zersetzungstemp. [°C]
CF_3I	PCR Research Chemicals Inc.		Gas	5 /33/	16,94	/25/
CH_3I	Merck	99 %	Flüssigkeit	0,5 /34/	10,54	/25/ 270 /36/
ICl	Merck	98 %	Kristall	0,04 /35/	8,5	/25/ 70 /27/

Der CF_3I Druck der Vorratsflasche (5 bar) wird durch ein Reduzierventil auf 1 bar erniedrigt. CH_3I und ICl werden in evakuierbare Glaskolben gefüllt. Alle drei Iodid-vorratssysteme enden mit einer Kleinflansch-Verbindung. Damit wird ein schneller wechselweiser Anschluß an den Gaseinlaß möglich. Der Druck des Zufuhrsystems wird durch ein Feinventil (Whitey 22 RS 4) auf etwa 1 mbar reduziert. Der Gasfluß wird durch ein "Hastings Mass Flowmeter" (Fa. Teledyne Hastings Raydist) gemessen. Bei gleichem Durchfluß verschiedener Gase ist die Anzeige der Hastings Meßinstrumente proportional zur Wärmekapazität c_p der verwendeten Gase. In Tabelle 3 sind die zur Eichung notwendigen Wärmekapazitäten nach /25/ aufgeführt.

Das Gas wird durch ein heizbares Edelstahlrohr mit 4 mm Durchmesser geführt, es endet 40 mm vor dem Streuzentrum mit einer separat heizbaren Düse von 1 mm Durchmesser. Das Rohr ist auf eine in x und y Richtung justierbare Vakuumdurchführung montiert, um ein genaues Einrichten auf das Streuzentrum zu ermöglichen.

Der Stickstoffkühlmantel der Vakuumapparatur wurde um das heizbare Rohr herumgeführt, um die Wärmestrahlung auf die Kühlflächen mit der Temperatur von 14 K zu minimieren.

Das Rohr und die Düse sind mit getrennten Thermofühlern (Phillips, Thermokoax) zur genauen Temperaturkontrolle versehen. Die Heizung ist erforderlich, um ein Abkühlen des Rohres auf Stickstoff-Temperatur zu verhindern, da die verwendeten Gase bei dieser Temperatur kondensieren.

Nach dem Austritt aus der Düse gelangt der Iodidstrahl ohne kollimierende Blenden ins Streuzentrum. Er hat dort einen Durchmesser von mehr als 50 mm. Da der F-Atom-Strahl

ähnliche Abmessungen hat (4.3.2.), ist gewährleistet, daß der Laserstrahl auf einer Strecke von 50 mm durch eine hohe Konzentration von Produktmolekülen verläuft. Das gesamte auf den Photomultiplier abgebildete Volumen von 10 x 10 x 50 mm (4.5.2.) wird demnach eine hohe Fluoreszenzlichtintensität aufweisen.

Der Gaseinlaß wurde bei einer Rohrtemperatur von 30°C, einer Düsentemperatur von 40°C und Durchflußraten von 2 - 5 SCCM (Standard Kubikzent. pro Min.) betrieben. Wurde die Düsentemperatur bei CH₃I über 200°C und bei ICl über 60°C erhöht, dann zeigte sich bei Lasereinstrahlung ein mit steigender Temperatur in der Intensität ansteigendes I₂ Fluoreszenzsignal. Die Ursache dafür ist die beginnende Zersetzung (Tab. 3) von CH₃I bzw. ICl und Bildung von I₂. Dies ist für das Experiment sehr nachteilig, da, wie die folgende Überlegung zeigt, schon kleinste I₂ Verunreinigungen der Iodidstrahlen die IF Produktfluoreszenzdetektion sehr erschweren:

Die Fluoreszenz des B-X Überganges von I₂ liegt im gleichen spektralen Bereich wie die Fluoreszenz des B-X Überganges von IF. Die Fluoreszenzlebensdauer von I₂ ($\sim 1 \cdot 10^{-6}$ s) /23/ ist etwa 10 mal kürzer als die von IF ($\sim 10 \cdot 10^{-6}$ s) /16/. Unter der Annahme ähnlicher Franck-Condon Faktoren wird die Fluoreszenzintensität von I₂ bei gleicher Konzentration wie IF etwa um den Faktor 10 höher liegen. Die IF Produktmoleküldichte beträgt weniger als das 10⁻²-fache der Reaktandendichte. Demnach wird die I₂ Fluoreszenzlichtintensität schon bei einer Reaktandenverunreinigung von 10⁻³ genauso stark sein wie IF Produktmolekülfluoreszenz.

Bei den CH₃I und CF₃I Strahlen und Rohrtemperaturen von unter 200°C war der I₂ Fluoreszenzuntergrund um mehr als einen Faktor 10³ kleiner als die IF Produktmolekül-

fluoreszenz. Das heißt, die Proben waren extrem I_2 -frei. Der ICl-Strahl zeigte bei den ersten Versuchen eine I_2 Fluoreszenz, die stärker war als die ICl Fluoreszenz. Die I_2 Fluoreszenz ist bei gleicher Teilchendichte etwa 50 mal stärker als die ICl Fluoreszenz /42/. Das läßt auf eine I_2 Verunreinigung von mehr als 2 % schließen. Die I_2 -Verunreinigung ist ein für ICl typisches Problem. Clyne und Mitarbeiter /15/ erhielten durch teilweises Verflüssigen der ICl-Kristalle und Abgießen der flüssigen Phase jodfreieres ICl. Dabei ist überraschenderweise das abgegossene ICl das reinere. Durch Anwenden dieser Methode konnte die Jod-Verunreinigung etwa um einen Faktor 10 reduziert werden. Mehrmaliges Dekantieren brachte keine weitere Verbesserung. Die I_2 Fluoreszenz hatte mit den gereinigten Proben bei Laseranregung im Bereich zwischen 610 und 620 nm eine geringere Intensität als die unvermeidbare Fluoreszenz des A-X Überganges von ICl. Diese Fluoreszenzintensität war immer noch wesentlich stärker als die IF Produktmolekülfluoreszenz. Deshalb konnte IF mit dem Reaktanden ICl nur mit Hilfe einer phasenempfindlichen Nachweismethode beobachtet werden (vgl. 4.3.3.).

4.3.2. Fluor-Atomstrahl

Die Fluoratome werden in einer Mikrowellenentladung aus F_2 oder CF_4 hergestellt. Die verwendeten Gase und ihre relevanten Daten sind in Tabelle 4 dargestellt.

Ein Quarzglasrohr, in dem F_2 oder CF_4 strömt, wird durch einen Mikrowellenresonator (Electromedical Supplies Model 216 L) geführt. Die Mikrowellenenergie wird durch das Quarzrohr hindurch in das Gas eingekoppelt und bewirkt eine Gasentladung, in der die F-Atome entstehen. Zum

gleichmäßigen Brennen der Entladung wird mit Argon Gaszusatz gearbeitet. Der Mikrowellenresonator und die Entladungsrohre werden mit Pressluft gekühlt. Der Mikrowellengenerator (Electromed. Supp., Microtron 200 Mark 3) arbeitet bei einer Frequenz von 2,45 GHz und hat eine maximale Ausgangsleistung von 200 W.

Tabelle 4 Fluor-Atomstrahl Reagenzien

Reagenzien	Bezugsquelle	Reinheit	spezifische Wärme c_p [cal/mol K]
Ar	Linde	99,99 %	4,96 /25/
F ₂	MAN (+)	99 %	7,48 /25/
CF ₄	Matheson	99,7 %	14,6 /25/

Die in der Entladung erzeugten F-Atome werden bei dem Transport im Quarzrohr teilweise rekombinieren. Deshalb sollte die Strecke zwischen Entladungszone und Austrittsdüse möglichst kurz sein. Andererseits darf nur möglichst wenig Licht vom Entladungsleuchten in die Apparatur gelangen, da es dort das Fluoreszenzlichtsignal überlagert. Als Kompromiß wurde die in Abb. 4 gezeigte Anordnung gewählt. Dabei brennt die Entladung etwa 1 m von der Düse entfernt und der direkte Lichtweg ist mit einem Woodschen Horn abgeschlossen. Weitere detaillierte Maßnahmen zur Minimierung des Entladungsleuchtens in der Apparatur sind in 4.6.1. beschrieben.

In der Entladung entstehen F-Atome im $^2P_{3/2}$ Grundzustand und im 4,8 kJ/mol höherliegenden $^2P_{1/2}$ Zustand. Durch den relativ langen Weg bis zur Molekularstrahldüse bei einem

(+) Abteilung Neue Technologie

Druck von etwa 2 mbar ist sichergestellt, daß der überwiegende Anteil der F-Atome in den tiefliegenden $^2P_{3/2}$ Zustand relaxiert. Die F-Atome im angeregten $^2P_{1/2}$ Zustand können deshalb als Reaktionspartner im Atomstrahl vernachlässigt werden.

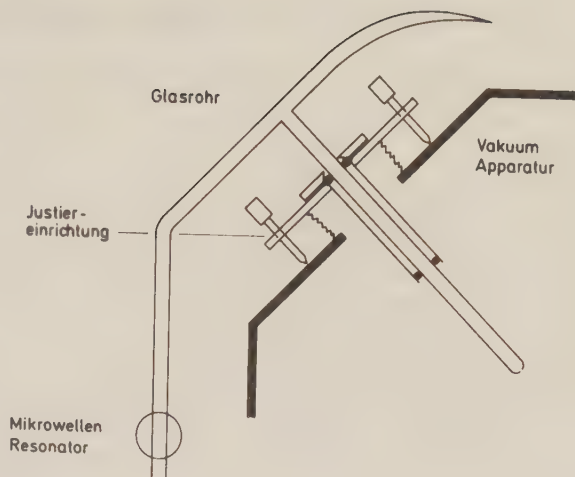


Abb. 4 Fluor-Gaseinlaß

Der in Abb. 4 gezeigte F-Gaseinlaß wurde aus Quarzglasrohr mit einem Querschnitt von 8 mm innen und 12 mm außen

hergestellt. Das Glasrohr wurde über einen Federbalg in die Vakuumapparatur geführt. Dadurch war eine genaue Justierung des Rohres auf das Streuzentrum möglich. Die Innenwand des Rohres wurde mit Teflon beschichtet, um die Rekombinationsverluste an der Wand gering zu halten. Zur Beschichtung wurde das Quarzrohr, wie in /24/ beschrieben, mit Flußsäure gereinigt, danach mit Teflondispersion (Du Pont Dispersion 30 N) benetzt, und anschließend für etwa 3 Stunden auf 300°C erhitzt.

Die Gashandhabungsapparatur zeigt Abb. 5. Typische Drucke sind angegeben. Wird mit F_2 statt mit CF_4 gearbeitet, entfällt das erste Reduzierventil, da aus Sicherheitsgründen nur Vorratsflaschen mit 1 bar F_2 -Gasdruck verwendet wurden. Die Gasleitungen sind in Cu ausgeführt. Bei der Verwendung von F_2 wurden bis zu dem Feinventil (Whitey, Modell 22 RS4) Edelstahlleitungen verlegt. Als Durchflußmesser wurden "Hastings Mass Flowmeter" der Fa. Teledyn Hastings Raydist mit einem in Monel ausgeführten "Transducer" verwendet.

Zwischen der Kupferleitung und dem Glasrohr wird ein Federbalgrohr als Übergangsstück verwendet. Dadurch ist das Glasrohr mit angeschlossenen Leitungen justierbar.

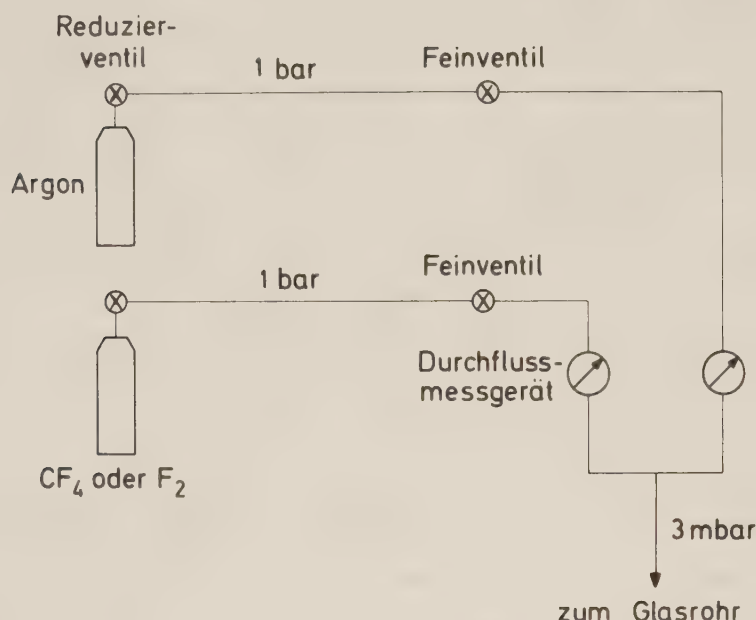


Abb. 5 Fluor-Gashandhabungssystem

Das Glasrohr ist 30 mm vor dem Streuzentrum zu einer Düse mit 3 mm Durchmesser geformt. Die Gase treten dort ohne weitere Kollimierung mit einem Druck von weniger als 1 mbar aus. Nimmt man Rechnungen für eine rein effusive Quelle als Anhaltspunkt, so beträgt der Halbwertsdurchmesser des Strahls im Streuzentrum etwa 100 mm. Der Iodidstrahl hat ähnliche Parameter (4.3.1.). Damit erhält man eine obere Grenze für die mittlere Teilchendichte im Streuzentrum von $1 \cdot 10^{13}$ Molekülen/cm³.

Die F-Atomquelle konnte über die Intensität der Produktmolekül-Fluoreszenz optimiert werden.

Bei einem CF₄-Fluß von 2,5 SCCM waren die optimalen Werte: 7 SCCM Argon und 60 W Mikrowellenleistung. Höhere Werte ergaben keine weitere Verbesserung, niedrigere Werte führten

zu weniger F-Atomen. Wurde F_2 statt CF_4 als Ausgangssubstanz verwendet, konnten bei gleichem Durchsatz bis zu 2 mal mehr F-Atome erzeugt werden. Die mit den verschiedenen F-Atomquellen gewonnenen IF Spektren zeigten keine erkennbaren Unterschiede.

Die F-Atomausbeute war wesentlich von der Betriebsdauer des Rohres abhängig. Nach jeweils einer Betriebsstunde sank sie zunächst um etwa 20 bis 40 %, um sich dann bei etwa 10 % der Ausbeute, die bei einem neuen Rohr erreicht wurde, zu stabilisieren. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf eine erhöhte F-Atom-Rekombination zurückzuführen, die durch ein Abtragen der Teflonschicht des Rohres bedingt wird.

Aus der F-Quelle traten häufig zusammen mit dem Gasstrom Mikro-Partikel aus, die Streulichtpulse verursachten und damit die Fluoreszenzlichtdetektion störten. Dieser Vorgang war unregelmäßig und mit keinem experimentellen Parameter erkennbar korreliert. Der Partikelausstoß trat plötzlich auf, konnte nur wenige Minuten, aber auch Stunden dauern und dann spontan verschwinden. Wahrscheinlich handelte es sich dabei um Teflonstücke, die sich von dem Quarzrohr gelöst hatten.

Ein Mikrowellenresonator arbeitet etwa 10 - 20 Stunden einwandfrei, dann beginnt die Entladung ungleichmäßig zu brennen und die F-Atomausbeute nimmt ab. Die verbrauchten Resonatoren zeigen eine leichte Verbrennung der Abstimm-elektroden.

4.3.3. Fluor-Atomstrahlunterbrecher

Der ICl Molekularstrahl zeigt bei Lasereinstrahlung eine starke ICl und I_2 Fluoreszenz, die die IF Produkt Fluoreszenz überdeckt (vgl. 4.3.1.). Zur Beobachtung der IF Fluoreszenz muß deshalb ein phasenempfindlicher Nachweis angewendet werden. Der F-Atomstrahl und damit die IF Entstehung und Fluoreszenz wird periodisch unterbrochen, ein Phasenreferenzsignal wird dem Photonenzählssystem zugeleitet. Das Zählssystem wird im digitalen Lock-in-Mode betrieben. In der unter 4.5.1. beschriebenen Weise kann dann, bei Einsatz eines Dauerstrich-Lasers, die kontinuierliche ICl und I_2 Fluoreszenz zugunsten der modulierten IF Fluoreszenz unterdrückt werden.

Der F-Atomstrahl Unterbrecher besteht aus einem Plexiglas Flügelrad von 60 mm Durchmesser. Durchsichtiges Plexiglas wurde gewählt, um das ebenfalls aus der Düse austretende Entladungsleuchten möglichst wenig zu modulieren. Das Rad wird durch einen Synchronmotor gedreht. Das Referenzsignal für den Photonenzähler wird mit einem Miniatur-Näherungsschalter (Valvo; E PD 60) durch die auf jeden Flügel des Rades geklebten Metallplättchen erzeugt.

Die gesamte Unterbrechervorrichtung war innerhalb des LN_2 Kühlmantels der Apparatur montiert. Um den Näherungsschalter und den Antrieb funktionsfähig zu erhalten, wurden sie mit Heizdraht umwickelt. In dieser Ausführung arbeitete die Modulationsvorrichtung sehr zuverlässig. Der Synchronmotor lief mit etwa 30 U/s, das Unterbrecher-rad hatte 6 Flügel. Demnach wurde der F-Atomstrahl mit 180 s^{-1} moduliert.

Es mußte sichergestellt werden, daß das Flügelrad nicht in die Zone zwischen Streuzentrum und Photomultiplier hineinreicht, weil dann die gesamte Fluoreszenz unselektiv moduliert würde.

Aus konstruktiven Gründen mußte dazu die Entfernung der F-Atomdüse vom Streuzentrum von 30 auf 50 mm erhöht werden. Dadurch wird die F-Atom-Konzentration im Streuzentrum und damit die IF Produktion etwa 2 - 3 mal geringer sein als ohne Unterbrecher. Der Gewinn an Signalrauschverhältnis durch den phasenempfindlichen Nachweis war aber wesentlich höher als dieser geringe Verlust an IF Fluoreszenzintensität.

Bei einer Störsignalzählrate von $N_R = 2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ wurde die Wirksamkeit der Unterdrückung durch den phasenempfindlichen Nachweis gemessen. Der theoretisch beste Wert für die verbleibenden Nullpunktschwankungen ($\sqrt{N_R}$ vgl. 4.5.1.) beträgt $4,5 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$. Gemessen wurden Schwankungen von etwa $5 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$. Das bedeutet, daß das Rauschunterdrückungssystem nahezu optimal arbeitet.

4.4. Laser

Es wurde mit zwei kommerziellen Farbstofflasern, Coherent Radiation Modell 599 und Spectra Physics Modell 375, gearbeitet. Als Pumplaser dienten ein Argon-Ionen-Laser (Coherent Radiation, Modell CR 18) und ein Krypton-Ionen-Laser (Spectra Physics Modell 171-01). Die beiden Farbstofflaser können damit gleichzeitig betrieben werden.

Die verwendeten Farbstoffe und ihre wichtigsten Betriebsdaten sind in Tabelle 5 aufgeführt. Im Laser CR 599 wurden die angegebenen Farbstoffe mit einem Spiegelsatz betrieben. Es standen mehrere Pumpmodule zur Verfügung, die mit diesen Farbstoffen gefüllt waren. Für einen Wechsel des Laserbereichs muß nur ein anderer Pumpmodul angeschlossen werden, was in wenigen Minuten durchgeführt werden kann. Damit ist gewährleistet, daß der zur Produktanalyse notwendige spek-

Tabelle 5 Farbstofflaser

Farbstoff	Pumplaser	Wellenlänge [nm]	Leistung [W]	Farbstofflaser	Wellenlängen- bereich [nm]	Bandbreite [cm ⁻¹]	Ausgangs- leistung [mW]
Rhodamin B	Argon	514	4	C.R. 599	600 - 665	1,5	400
Rhodamin 6G	Argon	514	3	C.R. 599	565 - 635	1,5	400
Rhodamin 110	Argon	488	4	C.R. 599	545 - 600	1,5	400
Coumarin 7	Krypton	406-422	1,5	Sp.Ph. 375	505 - 560	1	150

trale Bereich von 505 nm bis 665 nm in kürzester Zeit überdeckt werden kann.

Zur spektralen Einengung beider Farbstofflaser wurde ein 3-elementiges doppelbrechendes Filter (BRF) (Coherent Radiation) verwendet. Bei hoher Pumpleistung (4 W) betrug die Bandbreite des Farbstofflaser-Ausgangssignals etwa $1,5 \text{ cm}^{-1}$, bei niedriger Pumpleistung (1,5 W), etwa 1 cm^{-1} . Zur kontinuierlichen Durchstimmung wurde das BRF über ein schaltbares Feingetriebe (Fa. E. Halstrup) mit einem Synchronmotor gedreht. Typische Durchstimmungsgeschwindigkeiten lagen zwischen 1 nm/sec und 0,1 nm/sec. Der Meßzyklus des Photonenzählers betrug immer 0,1 sec. Bei einer Durchstimmungsgeschwindigkeit von 1 nm/sec wird demnach mit einer effektiven Bandbreite von 0,2 nm gearbeitet und die Schmalbandigkeit des Lasers von umgerechnet 0,03 nm nicht voll ausgenutzt. Damit ist es möglich, die Fluoreszenzintensität einzelner Rotationslinien eines Bandes zu summieren. Auf diese Weise erhält man trotz schmaler Laserbandbreite die Fluoreszenz eines Vibrationsübergangs ohne Rotationsstruktur. Dies ist eine beträchtliche Vereinfachung für die Auswertung der Besetzungszahlen der Vibrationsniveaus.

Der Ausgangsstrahl beider Farbstofflaser ist in guter Näherung ein Gaußscher Strahl mit einem Durchmesser von 0,5 mm und damit einer Divergenz von etwa 1,5 mrad. Er wurde durch eine Linse mit 2 m Brennweite, die 2 m hinter dem Auskoppelspiegel des Lasers aufgestellt wurde, in einen Strahl von 3 mm Durchmesser und damit etwa 0,25 mrad Divergenz transformiert. Dieser Strahl wurde zur Fluoreszenzerzeugung in die Apparatur geleitet.

4.5. Fluoreszenzlicht-Nachweis

4.5.1. Photonenzählsystem

Das Photonenzählsystem besteht aus einem zweikanaligen Zähler mit Verstärker und Diskriminator der Fa. Ortec (Typ 5C1, 5C4, 5C21) und dem Photomultiplier (C31034A) der Fa. RCA. Der Multiplier hat eine Galliumarsenid Photokathode, die im Bereich von 200 nm bis 880 nm eine Quantenausbeute von über 10 % zeigt.

Der Zähler hat zwei Besonderheiten, die im folgenden kurz beschrieben werden:

1. Die Verteilung der Pulshöhen im Eingangssignal kann auf einem Oszillographen dargestellt werden. Danach kann eine obere und eine untere Schranke für die Pulshöhen gesetzt werden, die als Signal akzeptiert werden sollen. Damit ist eine optimale Unterscheidung von Photonenpulsen und Störpulsen möglich.
2. Im "Digitalen Lock-in"-Betrieb können Störsignale, die das gewünschte Signal überlagern, unterdrückt werden. Das Nutzsignal muß dazu periodisch unterbrochen werden. Ein Referenzsignal des Unterbrechers bestimmt dann, ob der Photonenzähler in dem Kanal A oder B zählt. Dabei werden die Impulse für gleichlange Zeiten mit und ohne Nutzsignal in den Kanälen A und B getrennt gezählt. Im Takt des eingestellten Zählzyklus wird die Differenz der Kanäle A und B, die gleich dem Nutzsignal ist, berechnet und angezeigt. Diesem Nutzsignal sind nur noch die statistischen Schwankungen $\sqrt{N_R}$ der Zählrate des Störsignals N_R überlagert. Die Zählrate des Nutzsignals N_S ist im digitalen Lock-in-Betrieb um einen Faktor 2 kleiner als im normalen Betrieb, da nur für die Hälfte des Zählzyklus das Nutzsignal gezählt wird.

Das Signalrauschverhältnis bezogen auf die Zählraten ohne Lock-in-Technik ist für $N_R > N_S$ unter Annahme einer Poisson-Statistik gegeben durch:

$$\frac{S}{R} = \frac{N_S \sqrt{t}}{2 \cdot \sqrt{N_R}}$$

Es kann durch die Wahl eines längeren Zählzyklus t verbessert werden. Aus einer Angabe der Zählrate N sind nur dann direkt die tatsächlichen statistischen Schwankungen $\sqrt{N}$ zu entnehmen, wenn N die Anzahl der Pulse in dem verwendeten Zählzyklus (z.B. 10 s oder 0,1 s) angibt und nicht generell die Zählrate N in s^{-1} angegeben wird.

Der Photomultiplier wurde mit einer Versorgungsspannung von 1500 V betrieben. Direkt am Ausgang des Multipliers wurde ein Vorverstärker (Ortec, Modell 9301) angeschlossen. Bei dieser Anordnung wurde keine Einstreuung von Fremd-pulsen festgestellt.

Die maximale Zählrate des Photomultipliers wurde experimentell zu etwa $3 \cdot 10^7 s^{-1}$ bestimmt. Bei einer Zählrate von $3 \cdot 10^6 s^{-1}$ ist die Abweichung von der Linearität nach statistischen Rechnungen kleiner als 10 %. Diese Zählrate darf im Experiment nicht überschritten werden.

Bei Zimmertemperatur lag die Dunkelzählrate des Photomultipliers bei etwa $10^4 s^{-1}$. Mit der im folgenden beschriebenen Kühlung konnte die Dunkelzählrate auf unter $10^2 s^{-1}$ gesenkt werden.

Der Stahlzylinder, in dem sich der PM in der Apparatur befindet, Abb. 6, wurde zur Kühlung durch Wärmeleitung mit 4 Kupferdrähten von 1,5 mm Durchmesser mit dem Kühlmantel der Apparatur verbunden. Nach oben dichtet eine

Gummilasche den Zylinder ab. Diese Lasche gleitet mit Vakuumfett auf dem äußeren Flansch, so daß eine Justierung des Multipliers unter Licht und Luftabschluß möglich ist. Die Gewichte sorgen für ein dichtes Haften des Gummis auf dem Flansch.

In der hier beschriebenen Anordnung ist die Dunkelzählrate des Photonenzählsystems mit 10^2 s^{-1} um mehr als 2 Größenordnungen kleiner als das in 4.6.1. beschriebene Störlicht der Mikrowellenentladung.

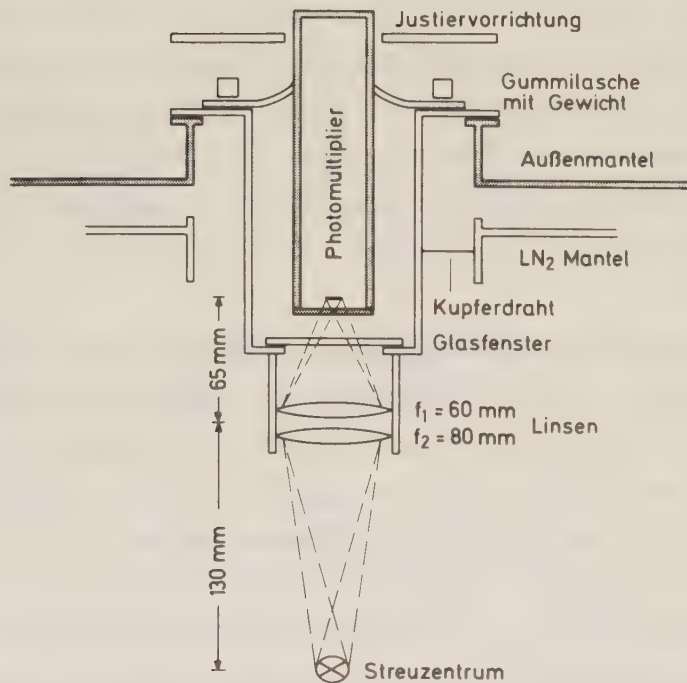


Abb. 6 Anordnung des Photomultipliers zur
Fluoreszenzlichtbeobachtung

4.5.2. Fluoreszenzlichtabbildung

Die Photokathode des Multipliers hat eine eingebaute Apertur von $7,6 \times 23 \text{ mm}^2$. Unter Berücksichtigung des 3-fachen Halbwertsdurchmessers des Laserstrahls und der Ausdehnung der unkollierten Reaktandenstrahlen im Streuzentrum ist Fluoreszenzlicht aus einer Region von etwa $10 \times 10 \times 50 \text{ mm}^3$ zu erwarten. Die Fluoreszenzzone muß also um den Faktor 2 verkleinert auf die Photomultiplierapertur abgebildet werden. Dazu wurde die bereits in Abb. 6 gezeigte Linsenanordnung gewählt. Die Linsen haben einen Durchmesser von 40 mm. Es wurde damit etwa 1 % der gesamten Fluoreszenzintensität auf den Photomultiplier abgebildet. Mit dieser Anordnung war die maximale Intensität des beobachteten IF Fluoreszenzlichtes so stark, daß die Linearitätsgrenze der Zählrate des Photomultipliers von $3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ erreicht wurde. Es wurden deshalb keine Versuche unternommen, einen größeren Anteil der Produktfluoreszenz auf dem Photomultiplier abzubilden.

4.6. Störeffekte

Das Signal-Rauschverhältnis der Fluoreszenzlichtmessungen wird durch die Intensität des Störlichts bestimmt. Störlichtquellen sind:

1. Mikrowellen-Entladungsleuchten im F-Atomeinlaß
2. Laserstreulicht
3. Tageslicht

Die Minimierung der Anteile dieser Rauschquellen wird im folgenden beschrieben.

4.6.1. Mikrowellen-Entladungsleuchten

Die Mikrowellenentladung zur Erzeugung der F-Atome strahlt Licht aus, das in seiner Intensität etliche Größenordnungen stärker ist, als das zu detektierende Fluoreszenzlicht. Die Entladungszone wurde deshalb (vgl. 4.3.2.) möglichst weit entfernt vom Streuzentrum gelegt. Das Glasrohr wirkt allerdings als Lichtleiter, so daß trotz der gewählten Anordnung Entladungslicht in die Apparatur gelangt. Die Düse des Gaseinlasses ist als Lichtquelle zu betrachten, die nahezu in den gesamten Raumwinkel strahlt. Das Entladungsleuchten in der Apparatur kann abgeschwächt werden, indem die Lichtleiterwirkung des Glasrohres reduziert und die Düse abgeschirmt wird.

In Tabelle 6 sind die in dieser Richtung durchgeführten Maßnahmen und ihre Wirkung aufgelistet. Im folgenden werden sie kurz beschrieben.

Zur Lichtleiterwirkung ist Totalreflexion an der Außenwand des Glasrohres nötig. Deshalb wurde die Außenwand des Glasrohres durch Ätzen aufgeraut und mit Fotolack schwarz lackiert.

Der Lichtabstrahlungswinkel der Glasdüse sollte möglichst weit eingeschränkt werden ohne den F-Atomstrahl, insbesondere entlang der Laserrichtung, einzuengen.

Es wurde die in Abb. 7 gezeigte Anordnung mit zwei Blendenplatten aus Aluminium, die schwarz lackiert waren, gewählt.

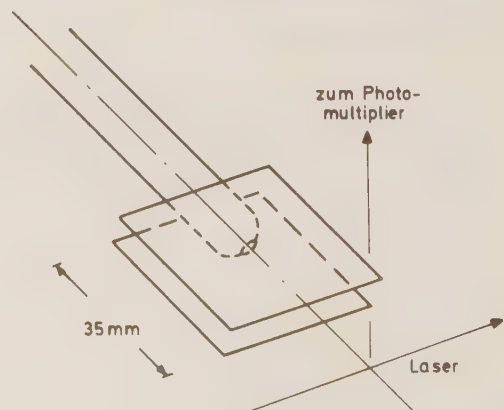


Abb. 7 Blendenanordnung
an der Fluor-Atomstrahldüse

Tabelle 6 Abschirmung des Entladungsleuchtens
der F-Atom-Quelle

	Entladungslicht Zählrate s^{-1}	Entladungslicht Abschwächung
F-Quelle ohne Lichtabschwächung	$1 \cdot 10^6$	
Glasrohr aufgerauht und geschwärzt		0,3
Düse mit Lichtblende		0,1
Schwarzer Hintergrund		0,5
F-Quelle mit allen Lichtab- schirmungen	$1,5 \cdot 10^4$	0,015

Das aus der Glasdüse austretende Licht wird in der Apparatur hin und her reflektiert und hat nach mehreren Reflexionen eventuell die richtige Richtung zum Nachweis durch den Photomultiplier. Folglich sollte der gesamte Innenraum der Apparatur schwarz sein. Die 14 K Kühlflächen würden dann allerdings eine erhöhte Wärmestrahlung aufnehmen und damit die Pumpleistung der Apparatur reduzieren. Deshalb wurde nur im Bereich des Öffnungswinkels des Fluoreszenzlicht-Nachweissystems unterhalb des Streuzentrums ein geschwärztes Kupferblech angebracht. Das Blech war in Wärmekontakt mit dem LN_2 gekühlten Apparaturmantel und in Richtung auf die 14 K Fläche blank gehalten.

Wie aus der Tabelle 6 ersichtlich ist, führten die beschriebenen Maßnahmen zu einer deutlichen Reduzierung der Zählraten des detektierten Mikrowellenleuchtens von $1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ auf $1,5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$.

Die für das Signalrauschverhältnis wichtigen Schwankungen dieses Signals waren kleiner als 200 s^{-1} . Diese Schwankungen sind nicht rein statistischen Ursprungs, sondern spiegeln auch kleine Unregelmäßigkeiten im Brennen der Mikrowellenentladung wieder.

4.6.2. Laserstreulicht

Der Laserstrahl wird zur Fluoreszenzerzeugung durch die Vakuumapparatur geführt. Um das dabei unvermeidlicherweise entstehende Streulicht möglichst gering zu halten, wird der Laserstrahl durch Rohre mit eingebauten Blenden geleitet. Das gesamte System ist mit Fotolack geschwärzt. Abb. 8 zeigt einen Querschnitt durch das zylindersymmetrische Blendensystem. Die Blenden am Eingang und am Ausgang dienen im wesentlichen zur Abschirmung des Tageslichtes. Die Ausgangsblenden haben einen relativ großen Durchmesser, um die Justierung zu erleichtern und um die Rückstreuung von Laserlicht in die Apparatur möglichst klein zu halten.

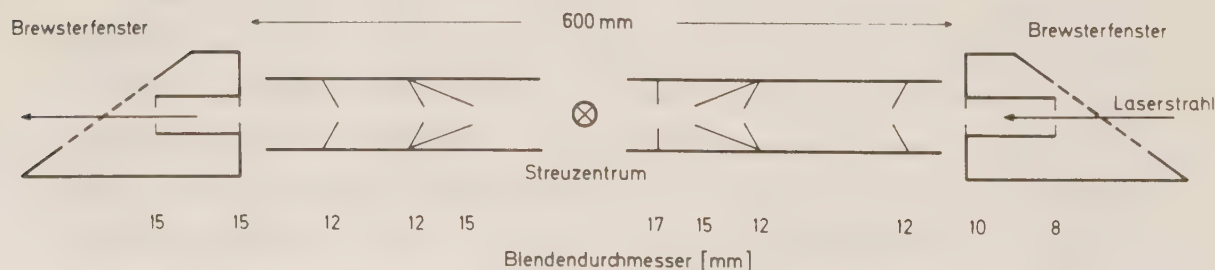
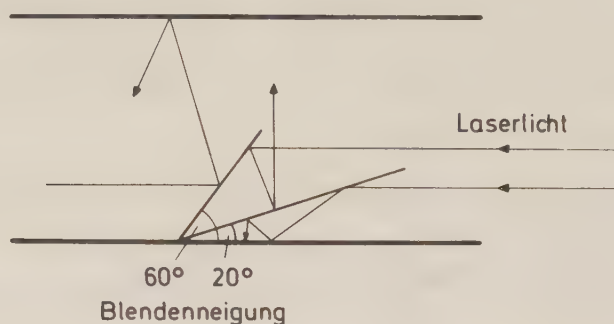


Abb. 8 Blendensystem für den Laserstrahl

Der Laserstrahl hat nach 4.4. ein Gaußsches Profil mit einem Halbwertsdurchmesser von 3 mm. Die Eingangsblenden mit 8 mm Durchmesser werden demnach weniger als 0,1 % der Laserintensität abschneiden. Aufgrund seines relativ großen Durchmessers wird sich der Laserstrahl im Blendenbereich um weniger als 0,5 mm aufweiten. Die geneigten Blenden wurden verwendet, weil dadurch, wie in Abb. 9 dargestellt, eine dem Woodschen Horn ähnliche Wirkung erreicht werden kann.

Abb. 9

Strahlengang bei
geneigten Blenden



Die Begrenzung der Vakuumapparatur bilden beim Eintritt und beim Austritt Brewsterfenster aus beidseitig poliertem Ultrasil-Glas. Der Laserstrahl wird vor dem Eintritt nicht durch weitere Blenden begrenzt. Zur Erzielung von minimalem Streulicht muß insbesondere das Eintrittsfenster extrem staubfrei sein. Die Streulichtdaten des Blendensystems sind in Tabelle 7 zusammengefaßt. Die Schwankungen der angegebenen Streulichtzählraten sind rein statistisch ($\sqrt{N}$). Das Laserstreulicht ist im Vergleich zum Mikrowellenentladungsleuchten (4.6.1.) eine so geringe Rauschquelle, daß sogar leichte Dejustierungen des Laserstrahls und Verschmutzungen der Fenster in Kauf genommen werden können. Das war bei der Durchführung der Experimente von großem Vorteil.

Tabelle 7 Abschirmwirkung des Laser-Blendensystems

Störlicht-Quelle	Zählrate [s ⁻¹]	Signalschwankungen bei einem Zählzyklus von 0,1 s
Tageslicht	200	± 5
Laser 0,5 W	200	± 5
Laser 0,5 W Eintrittsfenster leicht verstaubt	10 000	± 30
Laser 0,5 W Austrittsfenster leicht verstaubt	2 000	± 15
Laser 3 mm außerhalb der Mitte justiert	20 000	± 45

4.7. Nachweisempfindlichkeit der Apparatur

Mit den in den vorliegenden Kapiteln aufgeführten Daten der experimentellen Anordnung läßt sich eine Abschätzung der Nachweisempfindlichkeit der Apparatur vornehmen.

Das kleinste beobachtbare Signal muß eine Zählrate haben, die mindestens ebenso hoch ist wie das Rauschen von etwa $3 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ der in Kapitel 4.6. aufgeführten Störlichtquellen. Von den durch die Wechselwirkungszone mit dem Laserstrahl fliegenden Molekülen dürfen höchstens 10 %

aus einem Quantenzustand angeregt werden, um die Messung nicht durch optisches Pumpen zu verfälschen. Die IF-Moleküle fliegen mit einer Geschwindigkeit von durchschnittlich $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ durch die 0,3 cm lange Wechselwirkungszone. Bei einem Halbwertsdurchmesser des Laserstrahls von 0,3 cm werden die Produktmoleküle in einem zylindrischen Volumen mit einem Radius von etwa 0,3 cm mit hoher Intensität angeregt. Auf den Photomultiplier wird dieses Volumen nach 4.5.2. in einer Länge von 5 cm abgebildet; d.h. es werden Moleküle aus einem Volumen von etwa $0,3 \text{ cm}^3$ beobachtet. Von der Fluoreszenz dieser Moleküle gelangt etwa 1 % (4.5.2.) auf den Photomultiplier, der einen mittleren Quantenwirkungsgrad von 20 % hat.

Nach diesen Werten müssen sich in dem vom Laser durchstrahlten Volumen mindestens $7,5 \cdot 10^1 \text{ Moleküle cm}^{-3}$ in einem Quantenzustand befinden, um beobachtet werden zu können.

Vergleicht man diesen Wert für die Nachweisempfindlichkeit der laserinduzierten Fluoreszenz bei Anwendung von kontinuierlichen Lasern mit der von Zare in /43/ angegebenen Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^4 \text{ Moleküle cm}^{-3}$ bei der Verwendung von gepulsten Lasern, so wird der Vorteil von kontinuierlichen Lasern besonders deutlich.

In der vorliegenden Arbeit brauchte die oben für einen Zählzyklus von 1 s angegebene Empfindlichkeit nicht ausgenutzt werden. Es wurde mit einem Zählzyklus von 0,1 sec gearbeitet, der die Nachweisgrenze um einen Faktor 3,2 verschlechtert.

Die Nachweisempfindlichkeit der Apparatur läßt sich ohne extremen Aufwand noch um mehr als eine Größenordnung verbessern. Dazu muß der Anteil des beobachteten Fluoreszenzlichtes von 1 % auf 10 % erhöht werden und das hauptsächlich durch die Mikrowellenentladung bedingte Rauschen muß mit einer verbesserten Abschirmung weiter reduziert werden.

5. Durchführung der Experimente

Das Blockschaltbild der Apparatur zeigt Abb. 10. Der Schreibervorschub und die Durchstimmvorrichtung des Lasers sind durch die Wahl konstanter Schreiber und Durchstimmgeschwindigkeiten fest korreliert. Die exakte Wellenlängeneichnung erfolgt nach Aufzeichnung eines laserinduzierten Fluoreszenzsignals mit den bekannten spektroskopischen Konstanten des Moleküls. Die Unterbrechervorrichtung für den F-Atomstrahl wurde zur Untersuchung der Reaktion mit ICl als Reaktand eingesetzt (4.3.3.). Die Laserleistung wird durch den eingezeichneten Detektor gemessen und als Referenzleistung für das beobachtete Fluoreszenzsignal vom Schreiber aufgezeichnet.

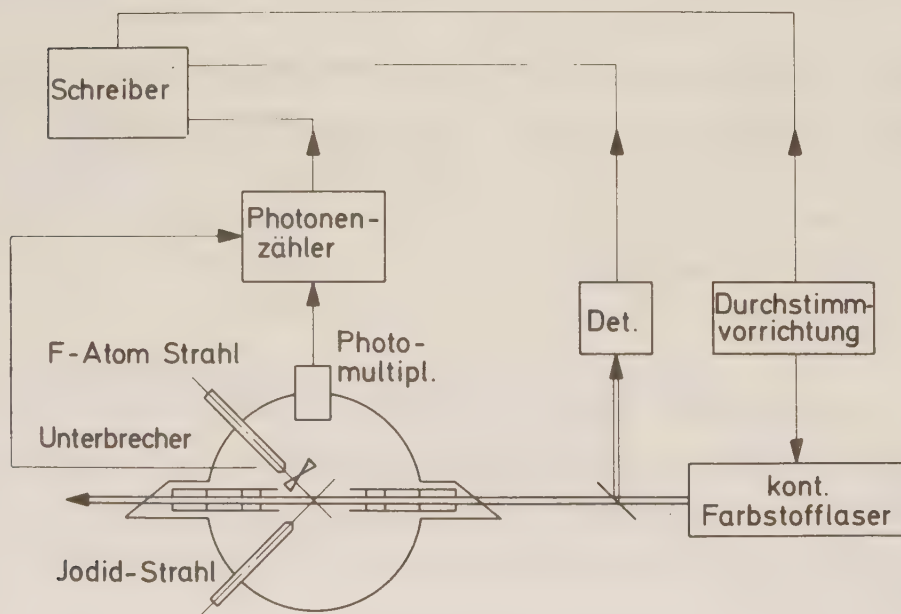


Abb. 10 Schematischer Aufbau der Apparatur zum Nachweis von Produktmolekülen durch laserinduzierte Fluoreszenz.

Tabelle 8

Experimentelle Parameter

Reaktanden	CH ₃ I	CF ₃ I	ICl
Flußrate SCCM	5	5	2
Druck in der Apparatur	6 · 10 ⁻⁵ mbar		
Maximale Laserleistung	400 mW	400 mW	100 mW
Spektraler Bereich der Laseranregung	510 - 665 nm		
Photonen zählzyklus	(0,1 s) ⁻¹		
Störlicht-zählrate (0,1 s) ⁻¹	1 · 10 ⁵ (HF Chemo-lumineszenz)	3 · 10 ³	3 · 10 ⁵ (ICl u. I ₂ Fluoreszenz)
Störlicht-schwankungen (0,1 s) ⁻¹	5 · 10 ²	7,5 · 10 ¹	1 · 10 ³
Maximale Produkt-Fluoreszenzzählrate (0,1 s) ⁻¹	3 · 10 ⁵	3 · 10 ⁵	1 · 10 ⁴
Signalrausch-verhältnis	0,6 · 10 ³	4 · 10 ³	10

In Tabelle 8 sind die wichtigsten Daten aller durchgeführten Messungen angegeben. Die verschiedenen Reaktionen sind durch die unterschiedlichen Iodid-Reaktanden gekennzeichnet.

Die F-Atom-Flußrate betrug bei allen drei Reaktionen etwa 1 SCCM. Bei den ersten Messungen wurde CF_4 als F-Atom-Ausgangssubstanz benutzt, später wurde F_2 verwendet. Vergleiche der mit den verschiedenen Gasen erhaltenen IF Spektren zeigten keine Unterschiede (vgl. 4.3.2.).

Die Photonenzählraten sind in der Tabelle auf den immer verwendeten Zählzyklus von 0,1 s bezogen, um die Signalausverhältnisse realistisch darzustellen.

Der angegebene spektrale Bereich für die Laseranregung wird durch 4 Farbstoffe mit relativ großer spektraler Überlappung (Tabelle 6 in 4.4.) abgedeckt. Die spektrale Überlappung ist erforderlich, um eine genaue relative Normierung der Fluoreszenzintensität zu ermöglichen.

Bei den Messungen mit ICl als Reaktand mußte darauf geachtet werden, daß die Intensität der ICl und I_2 Fluoreszenzintensität nicht den linearen Zählbereich des Photonen-zählsystems ($3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$) überschreitet (vgl. 4.5.1.). Es wurde deshalb mit reduzierter Laserleistung und einem relativ niedrigen ICl Durchfluß gearbeitet. Zum Nachweis der IF Fluoreszenz wurde ein phasenempfindlicher Nachweis verwendet (vgl. 4.3.3.).

Bei allen drei Reaktionen ist das Entladungsleuchten der F-Atomquelle mit einer Zählrate von etwa $2 \cdot 10^3 (0,1 \text{ s})^{-1}$ eine wesentliche Störlichtquelle.

Bei der Reaktion $\text{CH}_3\text{I} + \text{F}$ wurde zusätzlich ein Chemolumineszenzsignal beobachtet. Das Störlicht bei dieser Reaktion liegt deshalb höher als bei der Reaktion $\text{CF}_3\text{I} + \text{F}$. Das Chemolumineszenzsignal ist auf HF ($v = 3 \rightarrow v = 0$) Infrarotemission (880 nm) zurückzuführen /20/,/46/.

Das laserunabhängige Störlicht bei den Reaktionen mit CH_3I und CF_3I wurde durch Nullpunktsverschiebung des Schreibers unterdrückt. In das Signalrauschverhältnis gehen nur die Schwankungen dieses Signals ein.

In allen spektralen Bereichen wurden Messungen mit hoher Durchstimmgeschwindigkeit (1 nm/s) zur Vibrationsanalyse und mit niedriger Durchstimmgeschwindigkeit (0,1 nm/s) zur Rotationsanalyse durchgeführt. Im ersten Fall wird mit einer effektiven spektralen Auflösung von 0,2 nm gearbeitet (vgl. 4.4.), im zweiten Fall wird die Laserbandbreite von etwa 0,04 nm voll ausgenutzt, da während der Durchstimmung über den Bereich einer Bandbreite 4 Zählzyklen ablaufen. Die Produktspektren mit der schnellen Durchstimmgeschwindigkeit wurden mindestens viermal, die mit der langsamen Geschwindigkeit wurden mindestens zweimal gefahren und auf Konsistenz geprüft. Im allgemeinen traten keine Unterschiede auf.

Abb. 11a zeigt eine Zusammenstellung der für die Reaktion $\text{F} + \text{CF}_3\text{I}$ in den verschiedenen spektralen Bereichen gemessenen IF Fluoreszenzsignale. Die Spektren sind nicht in bezug auf die ebenfalls dargestellte Wellenlängenabhängigkeit der Laserleistung korrigiert.

Die schwachen Banden der gering besetzten Vibrationszustände $v = 7$ und $v = 6$ können durch Empfindlichkeitserhöhung um einen Faktor 10 genauer vermessen werden. An diesem mit hoher Empfindlichkeit beobachteten Spektrum erkennt man, daß das Signalrauschverhältnis, bezogen auf die stärksten Banden, in der Größenordnung von 10^3 liegt. Ein Ausschnitt aus einer Messung mit hoher Auflösung, das heißt geringer Durchstimmgeschwindigkeit, ist in Abb. 11b gezeigt. Man erkennt deutlich die aufgelöste Rotationsstruktur.

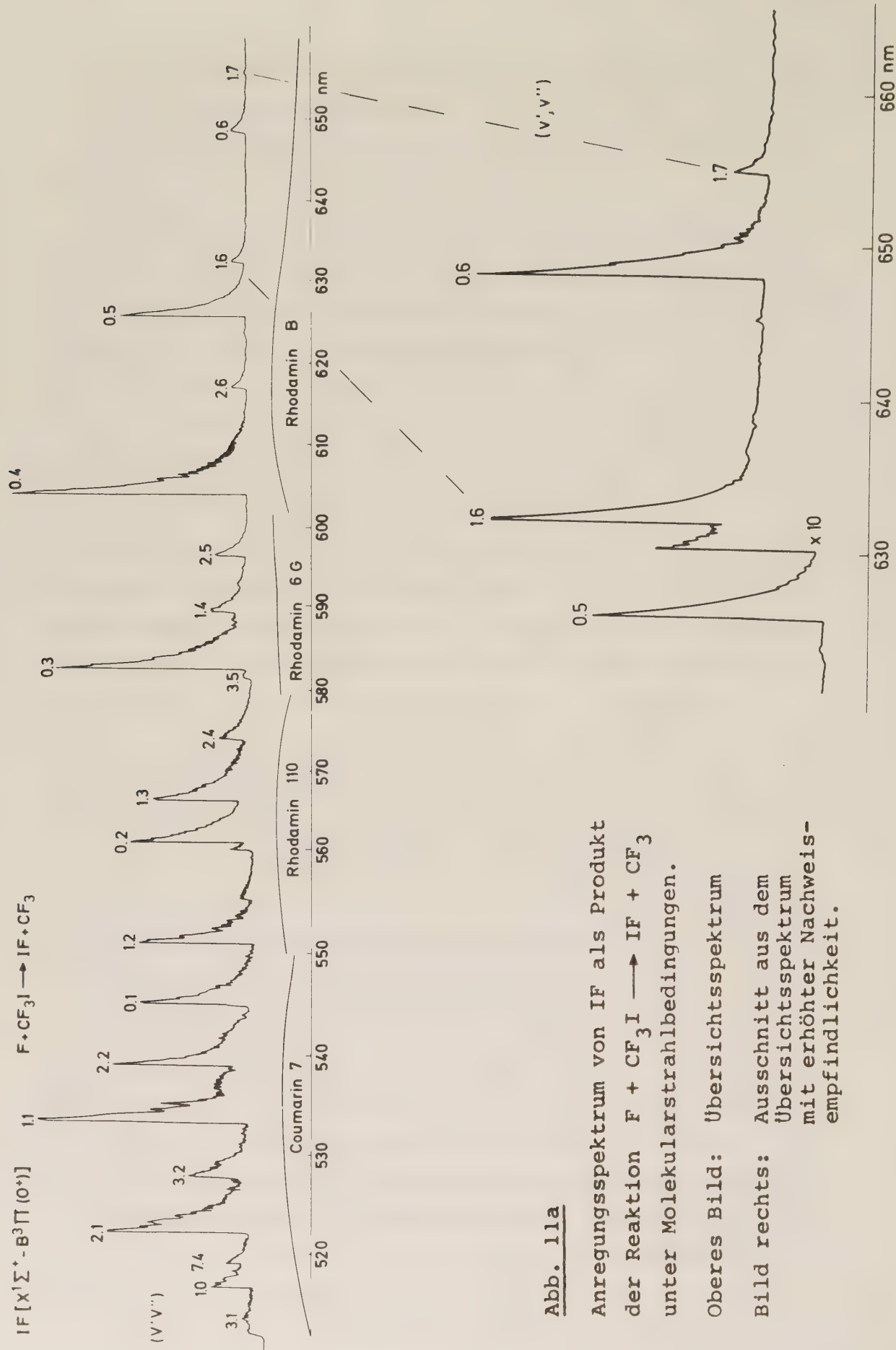


Abb. 11a

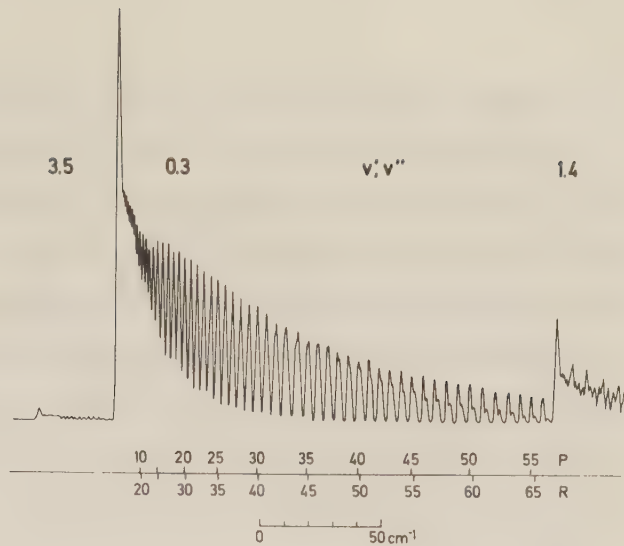
Anregungsspektrum von IF als Produkt
der Reaktion $F + CF_3I \longrightarrow IF + CF_3$
unter Molekularstrahlbedingungen.

Oberes Bild: Übersichtsspektrum

Bild rechts: Ausschnitt aus dem
Übersichtsspektrum
mit erhöhter Nachweis-
empfindlichkeit.

Abb. 11b

Ausschnitt aus einem
Anregungsspektrum
von IF mit erhöhter
spektraler Auflösung.



Die Messungen der IF Fluoreszenz bei der Reaktion $F + CH_3I$ liefern sehr ähnliche Spektren wie bei der Reaktion $F + CF_3I$. Das Signalrauschverhältnis ist wegen der HF Chemo-lumineszenz etwa um einen Faktor 10 schlechter (vgl. Tab. 8); es ist aber mit einem Wert von $0,6 \cdot 10^3$ immer noch sehr gut.

Ganz anders ist die Situation bei der Reaktion $F + ICl$. Abb. 12 zeigt die laserinduzierte Fluoreszenz des ICl -Strahls im Bereich des Farbstoffes Rhodamin B. Es ist eine Überlagerung aus dem $A - X$ und dem $B - X$ Übergang von ICl und dem $B - X$ Übergang von I_2 . Nur durch Unterbrechen des

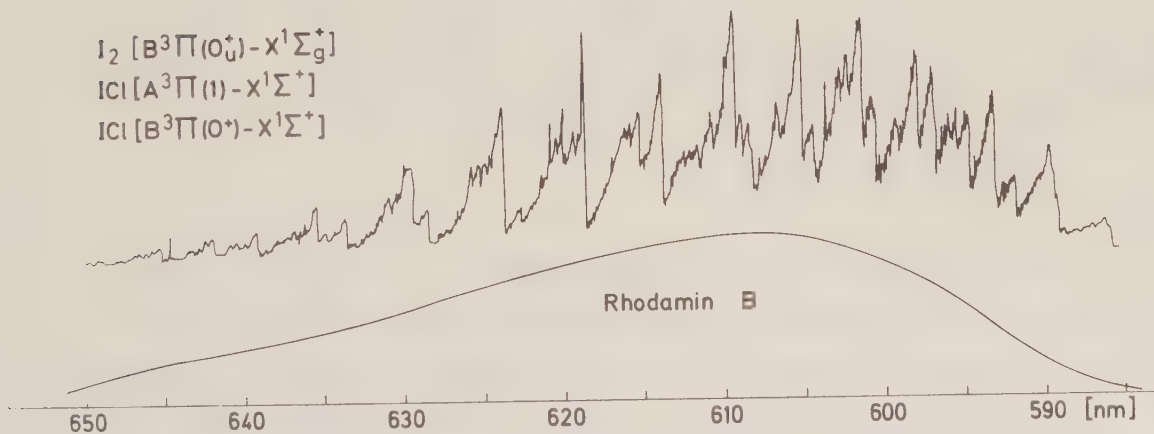


Abb. 12 Anregungsspektrum des ICl -Molekularstrahls
mit I_2 Verunreinigungen.

F-Strahls (vgl. 4.2.3.) kann diese Fluoreszenz unterdrückt werden und man erhält das in Abb. 13 gezeigte IF Spektrum. Die Intensität der IF Fluoreszenz ist um mehr als einen Faktor 10 geringer als die Fluoreszenz des ICl-Strahls. Deshalb ist der Rauschanteil bei diesem Spektrum wesentlich größer als bei den anderen Reaktionen. Da das ICl-Strahl Störspektrum scharf strukturiert ist, ist die Unterdrückung durch das Choppen schlechter als bei einem konstanten Störsignal.

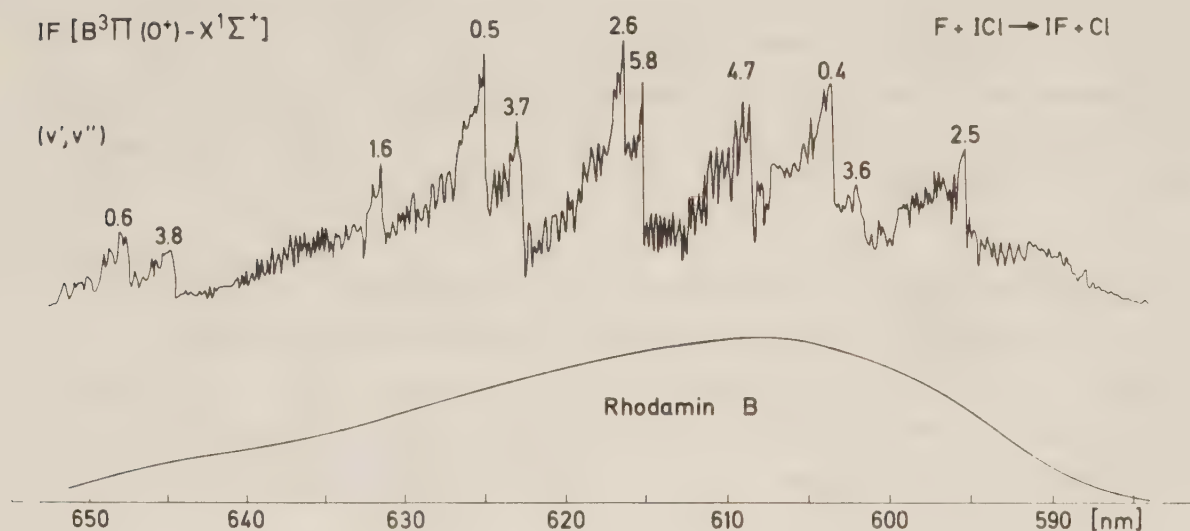


Abb. 13 Anregungsspektrum von IF als Produkt der Reaktion $F + ICl \rightarrow IF + Cl$ im spektralen Bereich von 585 nm bis 655 nm.

Die IF Banden zeigen bei der Reaktion $F + ICl$ eine wesentlich größere Überlappung als bei den anderen beiden Reaktionen. Das ist ein direkter Hinweis auf eine relativ hohe Rotationsanregung des IF aus dieser Reaktion. Eine Auflösung der Rotationsstruktur war wegen der starken Überlappung der Banden und dem relativ starken Rauschuntergrund durch die ICl Fluoreszenz nicht möglich.

Abb. 14 zeigt einen Ausschnitt des IF Spektrums im Bereich des Farbstoffes Rhodamin 110. Hier ist eine detaillierte Vibrationsanalyse nicht mehr möglich. Das liegt einerseits daran, daß die ICl Strahlfluoreszenz in diesem Bereich zunimmt und die IF Produktfluoreszenz aufgrund geringer Besetzung der beteiligten unteren Vibrationszustände schwächer wird. Eine andere Ursache ist, daß in diesem Bereich, nach der aus den Spektren in Abb. 13 berechneten Besetzungsverteilung des IF Moleküls, eine vollständige Überlappung mehrerer IF Banden zu erwarten ist. Die ungefähre Lage dieser Banden ist in Abb. 14 angegeben.

IF [$B^3\Pi(o^+) - X^1\Sigma^+$]

$F + ICl \rightarrow IF + Cl$

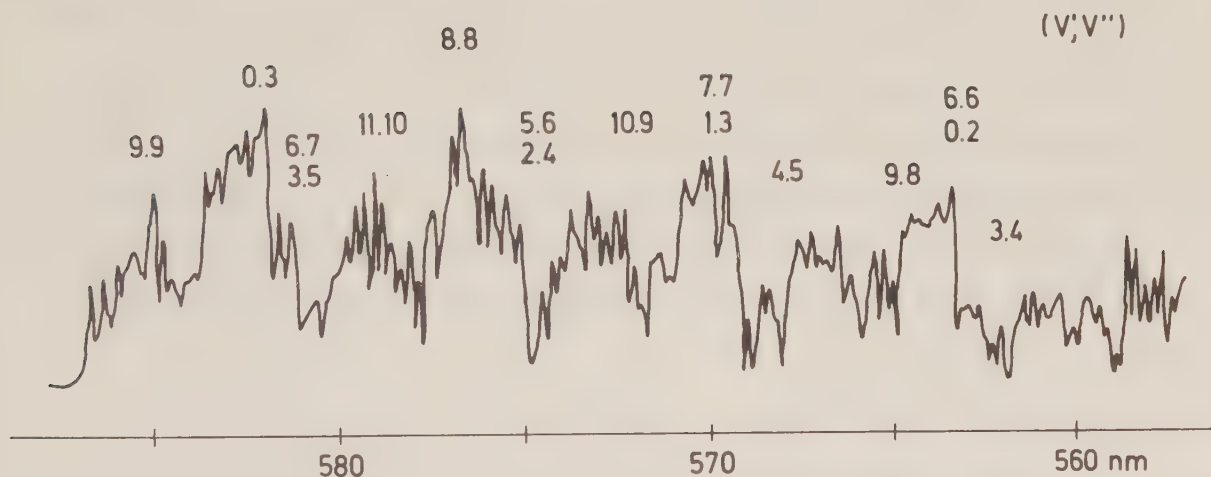


Abb. 14 Anregungsspektrum von IF als Produkt der Reaktion $F + ICl \rightarrow IF + Cl$ im spektralen Bereich von 560 nm bis 585 nm.

6. Auswertung

6.1. Spektroskopie von IF

IF zeigt wie alle 2-atomigen Interhalogenmoleküle außer F_2 diskrete Spektren im sichtbaren Spektralbereich. Die Existenz des Moleküls IF wurde erstmals 1951 von Durie /26/ anhand der niedrig aufgelösten Spektren einer Iod-Fluor-Flamme nachgewiesen. Diese späte Entdeckung ist darauf zurückzuführen, daß IF thermodynamisch instabil ist. Als stabile Iod-Fluorverbindungen sind nur IF_5 und IF_7 bekannt /27/. Über ein hochaufgelöstes Emissionsspektrum von IF wird erst 1966, ebenfalls von Durie /28/, berichtet. Wegen des nicht vorhandenen Q-Zweiges wird das beobachtete Spektrum analog zu den anderen Interhalogenmolekülen einem $B^3\Pi(O^+) - X^1\Sigma^+$ Übergang zugeschrieben.

Über die Emission von einem elektronischen Zustand von IF, der tiefer liegt als der von Durie beobachtete, wurde 1975 von Birks, Gabelnick und Johnston /29/ berichtet. Der Zustand wird als $A^1\Pi(1)$ bezeichnet. In der gleichen Arbeit wird aufgrund von Messungen der Fluoreszenz-Unterdrückung durch Fremdgase eine Lebensdauer für den ebenfalls beobachteten B-Zustand von $\tau > 1 \cdot 10^{-3}$ s angegeben. Für die Lebensdauer des A-Zustandes wird keine Zahl genannt, es ist aber aus den Messungen ersichtlich, daß der A-Zustand eine wesentlich längere Lebensdauer als der B-Zustand haben muß.

Die ersten laserspektroskopischen Untersuchungen des B - X Überganges von IF wurden 1976 von Clyne und McDermid durchgeführt /15/. Die gleichen Autoren berichten 1977 /16/ über Lebensdaueremessungen des B-Zustandes von IF mit einem gepulsten Farbstofflaser. Diese Ergebnisse wurden von M. Clyne freundlicherweise vor ihrer Veröffentlichung zur Ver-

fügung gestellt. Die Lebensdauer des B-Zustandes von IF liegt nach diesen zuverlässigen Messungen zwischen 3 und $10 \cdot 10^{-6}$ s. Diese Messung läßt, im Gegensatz zu der Angabe von Birks et al. /29/ IF als geeignetes Produktmolekül zur laserinduzierten Fluoreszenz-Untersuchung chemischer Reaktionen unter Molekularstrahlbedingungen erscheinen. Die Aussage, daß der A-Zustand von IF eine wesentlich längere Lebensdauer als der B-Zustand hat /29/, bleibt von der neuen Messung /16/ unberührt. Damit ist zu vermuten, daß in einem Molekularstrahlexperiment die laserinduzierte Fluoreszenz des B-Zustandes nicht von der teilweise im gleichen spektralen Bereich liegenden Fluoreszenz des A-Zustandes überlagert wird.

Der B-Zustand wird bei allen 2-atomigen Interhalogenen durch eine vermiedene Kreuzung mit einem abstoßenden O^+ Zustand gestört /13/, /15/, der eine direkte Dissoziation ermöglicht. Die Messungen von Clyne et al. /15/ ergaben, daß IF den stabilsten B-Zustand aller Interhalogenmoleküle hat. Erst für $v' = 10$ konnte bei hohen Rotationsniveaus Dissoziation aufgrund des O^+ Potentials nachgewiesen werden. Für laserinduzierte Fluoreszenzmessungen können demnach alle Vibrationsniveaus bis einschließlich $v' = 9$ angeregt werden, ohne daß eine Fluoreszenzlichtverminderung durch den Einfluß des O^+ Zustandes berücksichtigt werden muß.

Für die Auswertung der IF-Spektren im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die von Clyne et al. /15/ verwendeten spektroskopischen Konstanten und die dort berechneten Franck-Condon-Faktoren benutzt.

6.2. Reaktionsenergien der untersuchten Reaktionen

Ein wichtiger Parameter für die Interpretation einer gemessenen Produktenergieverteilung ist die gesamte Energie, E_{tot} , die bei der Bildung der Produkte zur Verfügung steht. Bei einer Reaktion $A + BC \rightarrow AB + C$, die unter Molekularstrahlbedingungen abläuft, ist E_{tot} durch Gleichung (1) gegeben (z.B. /38/):

$$E_{\text{tot}} = E'_{\text{trans}}(A) + E'_{\text{trans}}(BC) + E_{\text{int}}(BC) + D_0(AB) - D_0(BC)$$

E'_{trans} Translationsenergie der betreffenden Moleküle im Schwerpunktsystem

E_{int} Interne Rotations- und Vibrationsenergie

D_0 Dissoziationsenergie

Für die drei untersuchten Reaktionen ist die Berechnung von E_{tot} in Tabelle 9 angegeben. Bei der Bestimmung der Translationsenergie und der internen Energie der Reaktanden wurde eine thermische Energieverteilung mit $T = 300 \text{ K}$ zugrunde gelegt. Die kinetische Energie im Schwerpunktsystem wurde mit den mittleren thermischen Geschwindigkeiten berechnet. Die Vibrationsanregung der Moleküle CH_3I und CF_3I , die kleiner als $0,5 \text{ kJ/mol}$ ist, wurde vernachlässigt. Die Dissoziationsenergien wurden den zitierten Arbeiten entnommen.

In Tabelle 9 ist außerdem der mit der jeweiligen Gesamtenergie maximal besetzbare Schwingungszustand von IF angegeben. Der nicht ganzzahlige Anteil dieser Angaben entspricht der bei der Besetzung dieses Zustandes verbleibenden Energie in Einheiten eines Schwingungsabstandes.

Mit der Gesamtenergie E_{tot} läßt sich die relative Energie eines Vibrationszustandes f_v berechnen:

$$f_v = \frac{E(v)}{E_{\text{tot}}}$$

Die Schwingungsenergien der einzelnen Vibrationszustände v , können mit den spektroskopischen Konstanten des jeweiligen Moleküls berechnet werden.

Die Energieangabe durch f_v wird in 7.1. benutzt werden, um bei der graphischen Darstellung der Vibrations-Besetzungsverteilungen einen direkten Bezug zur maximalen Reaktionsenergie E_{tot} zu haben.

Tabelle 9 Reaktionsenergien[kJ/mol]

	F + CH ₃ I → IF + CH ₃	F + CF ₃ I → IF + CF ₃	F + ICl → IF + Cl
E_{int}	4	4	3,5
E'_{trans}	3	3	3
$D_{\text{O}}(\text{Reakt.})$	233 /38/	224 /39/	208 /40/
$D_{\text{O}}(\text{Prod.})$	271,5 /15/	271,5	271,5
E_{tot}	45,5	54,5	70
v_{max}	6,5	7,8	10,25

6.3. Vibrationsanalyse

Die Fluoreszenzlichtintensität I , die gemessen wird, wenn ein Laser mit kleiner Intensität auf einen Rotationsvibrationsübergang eines 2-atomigen Moleküls abgestimmt wird, ist durch Gleichung (2) gegeben (z.B. /30/).

$$I(v'J'; v''J'') = c N_{v''J''} P(\lambda_{v'J'; v''J''}) q_{v'v''} \frac{S_{J'J''}}{2J''+1} \sum_v w_{v'v}^4 q_{v'v} D(\lambda_{v'v}) \quad (2)$$

Nicht gestrichene und doppelt gestrichene Größen geben einen Zustand im elektronischen Grundzustand an, einfach gestrichen bedeutet elektronisch angeregter Zustand.

N_{vJ}	relative Besetzungszahl im Vibrationsniveau v und im Rotationsniveau J
$P(\lambda_{v'J'}, v''J'')$	Laserleistung bei der Wellenlänge des betreffenden Überganges
$q_{v'v''}$	Franck-Condon Faktor
$S_{J'J''}$	Hönl-London Faktor
$D(\lambda_{v'v})$	Detektorempfindlichkeit bei der betreffenden Wellenlänge
$w_{v'v}$	Wellenzahl des betreffenden Übergangs
c	apparative Konstante

Durch Summation über die Intensitäten aller Rotationslinien eines Vibrationsüberganges erhält man Gleichung (3):

$$I(v'v'') = c N_{v''} P(\lambda_{v'v''}) q_{v'v''} \sum_v w_{v'v}^4 q_{v'v} D(\lambda_{v'v}) \quad (3)$$

Die Relation der Besetzungszahlen von 2 Vibrationsniveaus ist danach gegeben durch Gleichung (4):

$$\frac{N_{v_1''}}{N_{v_2''}} = \frac{I(v_1'v_1'')}{I(v_2'v_2'')} \frac{P(\lambda_{v_2'v_2''})q_{v_2'v_2''} \sum_v^4 w_{v_2'v} q_{v_2'v} D(\lambda_{v_2'v})}{P(\lambda_{v_1'v_1''})q_{v_1'v_1''} \sum_v^4 w_{v_1'v} q_{v_1'v} D(\lambda_{v_1'v})} \quad (4)$$

Für den einfachen Fall, daß von verschiedenen Vibrationsniveaus des Grundzustandes, v_1'' , v_2'' das gleiche Vibrationsniveau v' des oberen Zustandes angeregt wird, vereinfacht sich Gleichung (4) zu Gleichung (5):

$$\frac{N_{v_1''}}{N_{v_2''}} = \frac{I(v'v_1'')}{I(v'v_2'')} \frac{P(\lambda_{v'v_2''})q_{v'v_2''}}{P(\lambda_{v'v_1''})q_{v'v_1''}} \quad (5)$$

In den durchgeführten Experimenten liegt häufig die Situation nach Gleichung (5) vor. Für die anderen Übergänge werden die Korrekturen nach Gleichung (4) durchgeführt, um die relativen Besetzungszahlen der einzelnen Vibrationsniveaus zu erhalten.

Die gesamte Fluoreszenzintensität eines Vibrationsüberganges ist experimentell durch die Fläche unter der Intensitätsverteilung der entsprechenden Bande im Spektrum gegeben. Bei dem Vergleich der Flächen zweier verschiedener Banden muß außer den in Gleichung (4) oder (5) genannten Korrekturen darauf geachtet werden, daß die Durchstimmgeschwindigkeit des Lasers, d.h. die zu den Spektren gehörige Wellenlängenskala, gleich ist. Für die verschiedenen Bereiche eines Spektrums kann mit den bekannten spektroskopischen Daten eine Wellenlängenskala aus den Spektren selbst erstellt werden. Damit sind Korrekturen eventueller Nichtlinearitäten der Laserdurchstimmung mög-

lich. Bei den durchgeführten Messungen bewirkten diese Nichtlinearitäten Abweichungen von weniger als 3 %. Auf Korrekturen wurde deshalb verzichtet.

Die analysierten Banden wurden nach Möglichkeit so ausgewählt, daß nur eine geringe Überlagerung mit anderen Banden vorlag. Zur Flächenmessung bei überlagerten Banden wurde die Bandenform, wie in Abb. 15 gezeigt, graphisch stetig fortgesetzt. Bei den IF Spektren aus den Reaktionen von CH_3I und CF_3I mit F war der Anteil der interpolierten Flächen an der Gesamtfläche der Bande immer kleiner als 25 %. Nimmt man einen realistischen Interpolationsfehler von $\pm 15\%$ an, so ergibt sich für die ganze Fläche ein Fehler von $\pm 4\%$. Bei den IF Spektren aus der Reaktion $\text{F} + \text{ICl}$ liegt eine deutlich größere Überlagerung der Banden vor (vgl. Bild 12). Der Fehler für die gesamte Fläche kann deshalb bis zu $\pm 15\%$ betragen.

Die Besetzungszahlen von fast allen Vibrationsniveaus können unabhängig voneinander durch Übergänge zu verschiedenen Vibrationszuständen des elektronischen Niveaus bestimmt werden. Die oben angegebenen Interpolationsfehler können deshalb durch Mittelung reduziert werden.

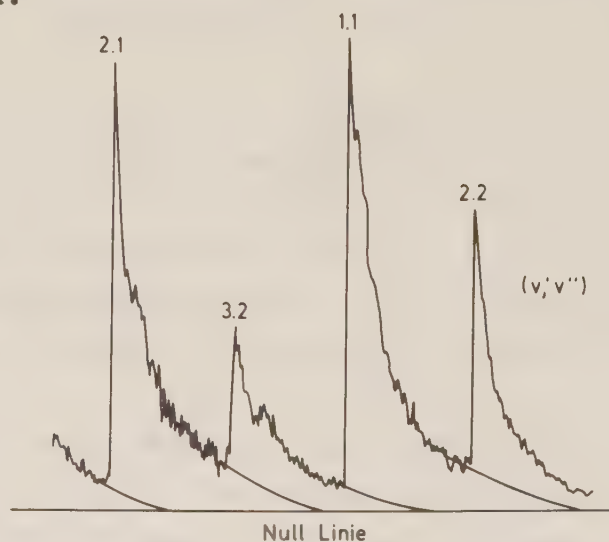


Abb. 15 Graphische Interpolation überlagerter IF-Schwingungsbanden

Eine weitere Fehlerquelle ist eine mögliche Sättigung der Molekülübergänge bei hohen Laserintensitäten. Eine Messung der Linearität des Fluoreszenzsignals mit steigender Laserleistung ergab bis 400 mW Laserleistung Abweichungen von weniger als - 10 %. Es wurden deshalb in dieser Hinsicht keine Korrekturen an den Spektren durchgeführt.

Eine wesentlich gravierendere Nichtlinearität stellt die Sättigung des Photonenzählsystems dar. Da vollständige Sättigung bei etwa $3 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ Zählrate erreicht wird, muß zur Vermeidung drastischer Fehler unterhalb von $3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ Zählrate gearbeitet werden (vgl. 4.5.1.). Es ist dann ebenfalls eine Linearität von besser als 10 % gewährleistet.

Die Flußraten der Reaktandenstrahlen sind eine zusätzliche Fehlerquelle. Während der Dauer einer Messung schwankten die Flußraten jedes Strahls um bis zu $\pm 3 \%$.

Betrachtet man den Einfluß aller aufgeführten Fehlerquellen zusammen und berücksichtigt, daß bei keinem Übergang alle Fehler maximal zur Geltung kommen, so erhält man als Abschätzung für den gesamten mittleren Fehler einer berechneten relativen Besetzungszahl bei den Reaktionen mit CH_3I und CF_3I einen Wert von etwa $\pm 10 \%$, bei der Reaktion mit ICl ergibt sich ein Wert von etwa $\pm 15 \%$.

Bei der obigen Abschätzung wurde davon ausgegangen, daß die Franck-Condon Faktoren aus /15/ exakt der Realität entsprechen. Diese Annahme ist zu optimistisch. In /15/ ist zwar keine direkte Abschätzung der möglichen Fehler der berechneten Franck-Condon Faktoren angegeben, es wird aber auf einen Vergleich mit den in /29/ berechneten Franck-Condon Faktoren verwiesen. Danach kann man abschätzen, daß die Franck-Condon Faktoren, die in der Größenordnung von 10^{-1} liegen, bis auf wenige Prozent genau sein werden. Liegen die Werte in der Größenordnung von 10^{-2} und kleiner, können Abweichungen bis zu einem Faktor 2 auftreten.

Bei den Besetzungsanalysen in der vorliegenden Arbeit wurden im wesentlichen Übergänge mit großen Franck-Condon Faktoren benutzt. Der durch die Franck-Condon Faktoren bedingte Fehler bei der Angabe der Besetzungszahlen wird demnach in der Größenordnung von wenigen Prozent liegen.

6.4. Umrechnung von Dichte- auf Flußverteilungen

Mit der laserinduzierten Fluoreszenz wird die Anzahl N der Produktmoleküle pro Volumeneinheit bestimmt. Chemische Geschwindigkeitskonstanten werden jedoch in Teilchen pro Zeiteinheit gemessen. Wenn die Produktmoleküle z.B. in verschiedenen Schwingungszuständen v verschiedene Translationsgeschwindigkeiten $u(v)$ haben, werden bei gleicher Reaktionsrate verschiedene Teilchendichten beobachtet. Die für die einzelnen Schwingungszustände gemessenen Teilchendichten N_v können in den Teilchenfluß n_v , der der jeweiligen Reaktionsrate entspricht, umgerechnet werden, wenn für jeden Schwingungszustand v die Geschwindigkeit des Moleküls $u(v)$ bekannt ist:

$$N_v \cdot u(v) = n_v \quad (6)$$

Im folgenden wird beschrieben, wie diese detaillierten Produktmolekülgeschwindigkeiten $u(v)$ berechnet werden können.

Bei einer einfachen Reaktion $A + BC \longrightarrow AB + C$, die unter Molekularstrahlbedingungen abläuft, ergibt sich die Geschwindigkeit $u(AB)$ des Produktmoleküls AB im Laborsystem aus der vektoriellen Addition der Schwerpunkts- geschwindigkeit u_{cm} und der Geschwindigkeit im Schwerpunktsystem $u'(AB)$, (vgl. Abb. 16a):

$$\overrightarrow{u(AB)} = \overrightarrow{u_{cm}} + \overrightarrow{u'(AB)} \quad (7)$$

Mit dieser vektoriellen Gleichung kann $u(AB)$ nur bestimmt werden, wenn der Winkel zwischen den Richtungen von u_{cm} und $u'(AB)$ bekannt ist.

Läuft die Reaktion über einen Zwischenzustand ABC ab, so ist zu erwarten, daß die Produkte hauptsächlich in der Richtung der Reaktandengeschwindigkeiten im Schwerpunktsystem auseinanderfliegen. (Vorwärts-Rückwärtsstreuung /41/). Diese Geschwindigkeiten und die Schwerpunktschwindigkeit u_{cm} können nach /41/ berechnet werden. Mit einem Newton Diagramm /31/ können die geometrischen Verhältnisse anschaulich dargestellt werden. Für die untersuchten Reaktionen sind die Newton Diagramme in Abb. 16a gezeigt.

Wenn die Reaktandenstrahlen senkrecht zueinander stehen und die gleiche Energie haben, d.h. beide z.B. thermisch mit 300 K sind, werden die Geschwindigkeiten im Schwerpunktsystem senkrecht zu der Schwerpunktschwindigkeit sein (Beweis über den Kathetensatz der Geometrie.)

Unter der Annahme eines Reaktionsablaufs über einen Zwischenzustand ABC werden demnach auch die Geschwindigkeiten der Produktmoleküle im wesentlichen senkrecht zur Schwerpunktschwindigkeit sein. Mit Gleichung (7) erhält man dann für den Betrag der Geschwindigkeit des Produktmoleküls im Laborsystem Gleichung (8):

$$u(AB) = \left(u_{cm}^2 + u'^2(AB) \right)^{1/2} \quad (8)$$

Die für verschiedene interne Zustände des Produktmoleküls AB unterschiedlichen Geschwindigkeiten können mit Hilfe einer Energiebilanz berechnet werden. Bei der angenommenen einfachen Reaktion kann mit der Gesamtenergie E_{tot} , die in Gleichung (1), Kapitel 6.2. definiert wurde, die folgende Energiebilanz aufgestellt werden:

$$E_{tot} = E'_{tr}(AB) + E'_{tr}(C) + E_{int}(AB) \quad (9)$$

E'_{tr} , E_{int} Translations und interne Energie der jeweiligen Moleküle im Schwerpunktsystem.

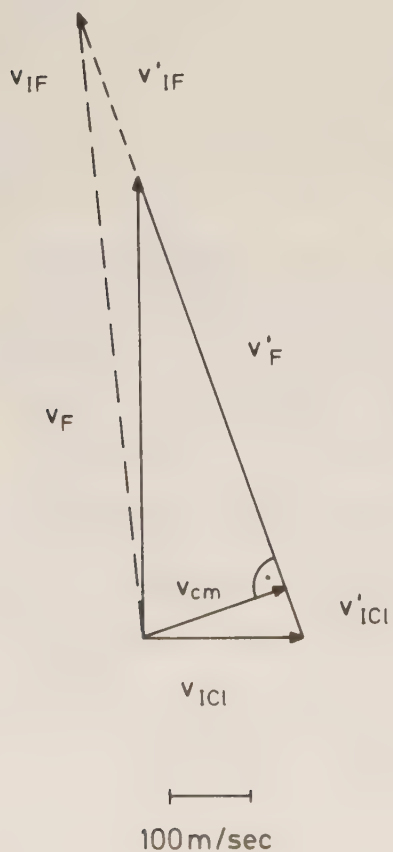
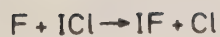
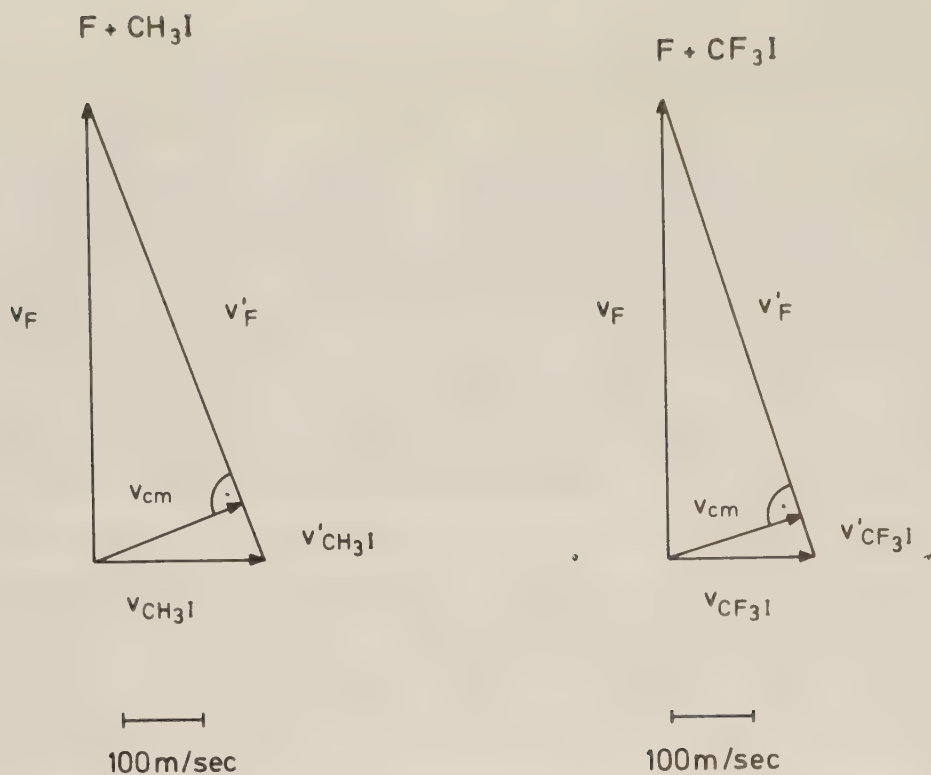


Abb. 16a

Newton Diagramme für die angegebenen Reaktionen mit thermischen ($T = 300$ K) Reaktanden.

In das linke Diagramm ist eine mögliche Geschwindigkeit von IF im Schwerpunkt- und im Laborsystem eingetragen.

Die Gesamtenergie E_{tot} ist für die einzelnen Reaktionen in Kapitel 6.2. angegeben. Zwischen den Translationsenergien der Produkte im Schwerpunktsystem und ihren Massen M besteht wegen des Impulserhaltungssatzes folgende einfache Beziehung:

$$\frac{E'_{\text{tr}}(\text{AB})}{E'_{\text{tr}}(\text{C})} = \frac{M(\text{C})}{M(\text{AB})} \quad (10)$$

Damit erhält man für die Translationsenergie des Moleküls AB im Schwerpunktsystem die Gleichung (11):

$$E'_{\text{tr}}(\text{AB}) = \frac{E_{\text{tot}} - E_{\text{int}}(\text{AB})}{1 + M(\text{AB})/M(\text{C})} \quad (11)$$

Bei der internen Energie kann im allgemeinen die Rotationsenergie gegen die Schwingungsenergie vernachlässigt werden. Die Schwingungsenergie $E_v(v)$ läßt sich für die jeweiligen Schwingungszustände v mit den spektroskopischen Daten des betreffenden Produktmoleküls berechnen.

Analog zu Gleichung (11) erhält man dann für die von der Vibrationsanregung abhängige Geschwindigkeit $u'(\text{AB}, v)$ des Produktmoleküls AB im Schwerpunktsystem die Gleichung (12):

$$u(\text{AB}, v) = \left(\frac{2 \cdot (E_{\text{tot}} - E_v(v))}{M(\text{AB}) (1 + M(\text{AB})/M(\text{C}))} \right)^{1/2} \quad (12)$$

Für Reaktionen, in denen das Produkt C ein Molekül ist, muß eine mögliche Anregung interner Freiheitsgrade dieses Produktes in Gleichung (10) mit berücksichtigt werden.

Nimmt man an, daß, unabhängig vom internen Zustand des Moleküls AB, ein konstanter Anteil a der verfügbaren Energie $(E_{\text{tot}} - E_v(v))$ in interne Anregung von C fließt, so erhält man für das Produkt AB eine korrigierte Geschwindigkeit $u'_k(AB, v)$:

$$u'_k(AB, s) = a^{1/2} \cdot u'(AB, v) \quad (13)$$

Durch Kombination von Gleichung (12) oder (13) mit Gleichung (8) erhält man die gesuchte, vom Vibrationszustand abhängige Geschwindigkeit $u(AB, v)$ des Produktmoleküls AB im Laborsystem. Damit ist nach Gleichung (6) eine Umrechnung der Teilchendichte- auf Teilchenflußverteilungen möglich.

Da die Besetzungszahlen N_v relative Größen sind, können die Geschwindigkeiten $u(AB, v)$ beliebig normiert werden und werden dann im folgenden als Dichte-Fluß-Korrekturfaktor bezeichnet.

Für die drei untersuchten Reaktionen sind die Dichte-Fluß-Korrekturfaktoren in Abb. 16b dargestellt.

Bei den Reaktionen mit CH_3I und CF_3I sind zwei Korrekturfaktoren berechnet worden. Eine Rechnung beruht auf der Annahme, daß die Methylgruppen keine Energie aufnehmen, bei der anderen Rechnung wurde angenommen, daß 40 % der jeweils verfügbaren Energie in die Methylgruppe fließen. Das heißt es wurde mit Gleichung (13) und $a = 0,6$ gerechnet.

Die Annahme, daß 40 % der jeweils verfügbaren Energie in den Methylrest fließt, beruht auf der in Kapitel 8 gewonnenen Energieverteilung für die Reaktion $\text{F} + \text{CH}_3\text{I}$. Dort ergibt die Gesamtenergiebilanz ein Verhältnis von etwa 3/2 für die gesamte Translationsenergie zur internen Energie des CH_3 . Das entspricht der hier benutzten Aufteilung von 60 % zu 40 %.

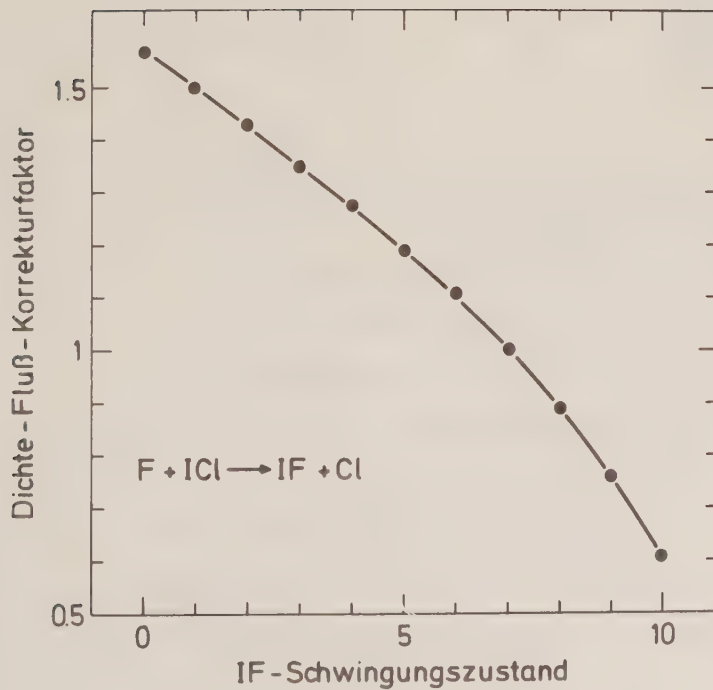
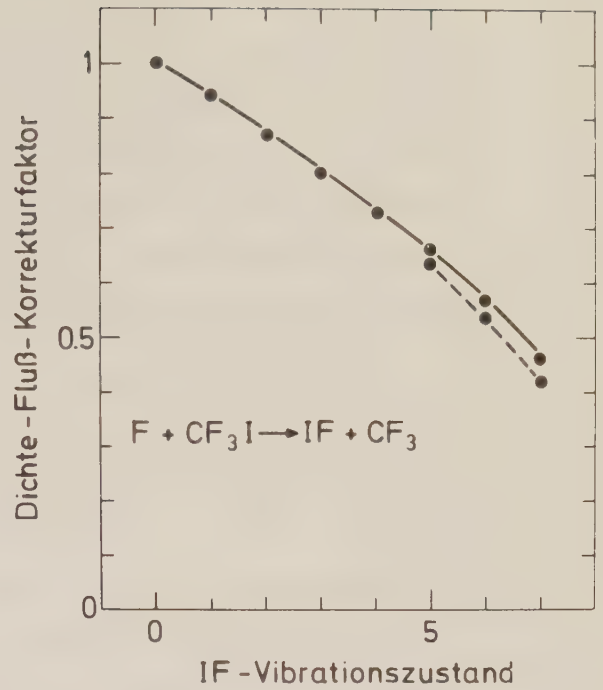
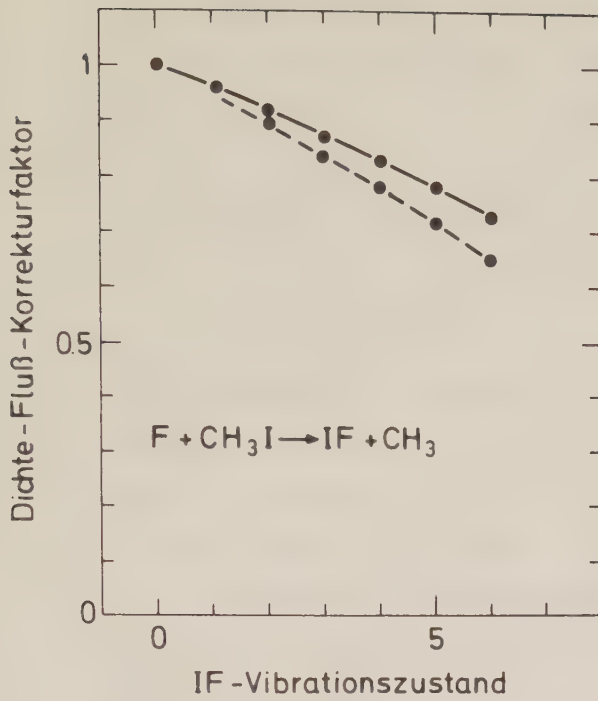


Abb. 16b

Dichte-Fluß-Korrekturfaktoren für die angegebenen Reaktionen

Die gestrichelte Linie beruht auf der Annahme, daß die Methylreste keine Energie aufnehmen.

Die durchgezogene Linie entspricht der Annahme, daß 40 % der verfügbaren Energie in die Methylreste fließt.

Für die Reaktion $F + CH_3I$ werden die mit dieser Annahme berechneten Korrekturfaktoren in guter Näherung den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen. Der Einfluß der Dichte-Fluß-Korrekturfaktoren auf die Berechnung der Gesamtenergieverteilung in Kap. 8 ist relativ gering. Dadurch ist gewährleistet, daß eine andere angenommene Energieaufteilung sich nicht rückwirkend durch eine veränderte Gesamtenergiebilanz rechtfertigen würde.

Für die Reaktion $F + CF_3I$ konnte keine Gesamtenergiebilanz durchgeführt werden. Hier kann die angenommene Energieaufteilung demnach nur eine grobe Näherung sein. In Abb. 16b sieht man, daß der Unterschied der Korrekturfaktoren mit den beiden angenommenen Energieaufteilungen relativ klein ist. Die Unsicherheit in der Energieaufteilung bei der Reaktion $F + CF_3I$ wird demnach keinen wesentlichen Fehler bei der mit den Korrekturfaktoren berechneten Fluß-Besetzungsverteilung mit sich bringen.

6.5. Rotationsanalyse

Nach Gleichung (2) 6.3., ist die Intensität einer Rotationslinie eines Schwingungsüberganges ein Maß für die relative Besetzungszahl des beteiligten Rotationszustandes. Apparative Korrekturen müssen dabei wie in 6.3. beschrieben, berücksichtigt werden. Die Besonderheiten der Rotationsauswertung sind im folgenden beschrieben.

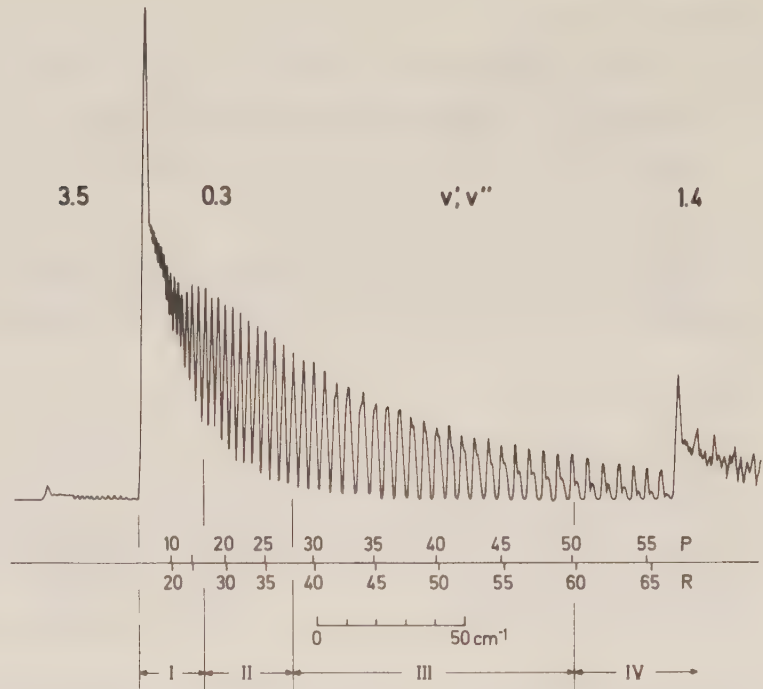
Abb. 17 zeigt die mit der verwendeten Laserbandbreite von 0,04 nm höchstmögliche Auflösung der Rotationsstruktur einer IF-Schwingungsbande. Wie in 6.1. erwähnt, ist kein Q-Zweig vorhanden. Eine Wellenlängeneichnung wird nach der genauen Berechnung (/32/, /15/) der Lage

der Bandenköpfe der 0,3 und der 1,4 Banden durchgeführt. Eine Identifikation der einzelnen R- und P Linien kann dann durch Berechnung der Bandenstruktur nach /32/ mit den spektroskopischen Daten aus /15/ durchgeführt werden. Man erkennt, daß der gezeigte Vibrationsübergang einen R-Zweig Bandenkopf hat. Das ist charakteristisch für alle Banden des $IF(B - X)$ Überganges.

Das aufgelöste Spektrum von allen Banden kann man für die Ausweitung in vier, in Abb. 17 gezeigte Bereiche unterteilen:

Abb. 17

IF-Schwingungs-
bande mit auf-
gelöster Rota-
tionsstruktur.
Die Bedeutung
der römischen
Ziffern ist
im Text er-
läutert.



Bereich I:

In diesem Bereich ist die Laserbandbreite zu groß, um die Rotationsstruktur aufzulösen. Für die Besetzung der Rotationsniveaus in diesem Bereich kann über die Fläche zwischen dem Bandenkopf und dem Ende des Bereiches eine summarische Aussage gemacht werden.

Bereich II:

In diesem Bereich ist die P-R Aufspaltung klein gegen die Laserlinienbreite. Deshalb kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, daß die Höhe der Rotationslinien im Spektrum proportional zur Summe der Intensitäten der nahezu überlappten P- und R-Zweiglinien ist. Ein direktes, theoretisch fehlerfreies Maß für die Summe der Intensitäten ist die Fläche unter den einzelnen Linien. Der praktische Meßfehler bei der Flächenmessung der einzelnen Linien im Bereich II wäre aber größer als der theoretische Fehler, der der Linienhöhenmessung zugrunde liegt.

Bereich III:

In diesem Bereich liegt die P-R Aufspaltung in der Größenordnung der Laserlinienbreite. Die Fläche unter den einzelnen noch nicht ganz aufgespalteten Linien ist das genaueste Maß für die Summe der Intensitäten der eng benachbarten P- und R-Linien. Eine Linienhöhenanalyse wäre hier mit einem sehr großen Fehler behaftet.

Bereich IV:

In diesem Bereich ist die P-R Aufspaltung größer als die Laserlinienbreite. Die Intensitäten der P- und R-Linien können getrennt durch Flächen- oder Linienhöhenmessung bestimmt werden.

Die Spektren der verschiedenen Banden von IF unterscheiden sich in bezug auf die Auswertung nur durch die konkrete Lage der vier Bereiche.

Die Differenz der J-Werte $\Delta J(P,R)$ der eng zusammenliegenden P- und R-Linien kann wiederum mit /32/ und /15/ berechnet werden. Bei den untersuchten Banden liegt $\Delta J(P,R)$ zwischen 8 und 10.

Aus den experimentellen Daten in den Bereichen II und III, die meistens den überwiegenden Anteil an dem jeweiligen Spektrum haben, ist wegen der Überlappung des P- und R-Zweiges keine direkte Aussage über die Besetzung der einzelnen Rotationsniveaus möglich. Eine angenommene Besetzungsverteilung der Rotationsniveaus:

$$N(J) = F(J) \quad (14)$$

kann aber auf Konsistenz mit den im Bereich II und III gemessenen überlappten P- und R-Linienintensitäten $I(J, P + R)$ überprüft werden. Dazu kann aus Gleichung (2) in 6.3. Gleichung (15) abgeleitet werden:

$$I(J, P+R) = b \left(\frac{S_J^P}{2J + 1} F(J) + \frac{S_{J+\Delta J}^R}{2(J+\Delta J)+1} F(J + \Delta J) \right) \quad (15)$$

Dabei ist b eine Normierungskonstante, S_J^P und S_J^R sind die Hönl - London Faktoren nach /32/.

Wird für $F(J)$ z.B. eine thermische Verteilung, die nicht normiert zu sein braucht, angesetzt: (B_V : Rotationskonstante)

$$F(J) = (2J + 1) \exp \left(-B_V (J \cdot (J+1)) / kT \right) \quad (16)$$

kann durch Variation der Temperatur T festgestellt werden, ob nach (15) eine Übereinstimmung mit der gemessenen Intensitätsverteilung zu erreichen ist. Das gleiche gilt sinngemäß für alle parametrisierbaren stetigen Funktionen $F(J)$.

Die Messwerte aus dem Bereich IV können bei dieser Methode durch Addition der P- und R-Linienintensitäten verwendet werden.

Das beschriebene Verfahren wurde benutzt, um aus den rotationsaufgelösten IF Spektren die Rotationsverteilungen zu bestimmen. Der Ansatz einer thermischen Verteilung führte immer zu einer weitgehenden Übereinstimmung mit den Spektren.

7. Ergebnisse

7.1. Vibrations-Besetzungsverteilungen von IF

Aus den laserinduzierten Spektren von IF bei den verschiedenen untersuchten Reaktionen wurden nach 6.3. die relativen Vibrationsbesetzungszahlen des Grundzustandes bestimmt. Um sicherzustellen, daß die gemessenen Vibrationsverteilungen nicht durch Stoßprozesse relaxiert sind, wurden Kontrollmessungen mit Reaktandenstrahl-dichten durchgeführt, die gegenüber den normalen Messungen bis zu einem Faktor 10 vermindert waren. Es konnte keine Veränderung der relativen Intensitäten festgestellt werden, die über den Rahmen des bei der niedrigen Dichte erhöhten Meßfehlers von $\pm 15\%$ hinausgingen.

Die aus den Spektren bei normalen Durchflußraten (vgl. Tab. 8) bestimmten Vibrations-Besetzungsverteilungen können demnach als unrelaxiert gelten. In den Tabellen 10 a, b, c sind, getrennt für die drei untersuchten Reaktionen, die aus den verschiedenen Schwingungsbanden v' , v'' bestimmten relativen Besetzungszahlen N_v der Vibrationszustände v'' angegeben. In den Tabellen 10 a und 10 b sind in den Spalten, die durch die Symbole für die benutzten Farbstoffe gekennzeichnet sind, die in dem jeweiligen Farbstoffbereich gemessenen relativen Besetzungszahlen $N_{v,F}$ aufgeführt. Für Rhodamin B sind zwei Spalten enthalten, da in diesem Bereich mit zwei Nachweisempfindlichkeiten gearbeitet wurde. Bei einigen Banden können nur relativ ungenaue Besetzungszahlen abgeleitet werden. Das ist bedingt durch starke Überlappung mit anderen Banden, oder durch geringe Intensität aufgrund kleiner Franck-Condon-Faktoren und geringer Laserleistung am Rande des spektralen Bereiches eines Farbstoffes. Die aus solchen Banden bestimmten Besetzungszahlen sind in Klammern gesetzt.

Tabelle 10a

Vibrationsbesetzungszahlen von IF aus



v', v''	$N_{v,F}$					N_v	n_v
	C7	R110	R6G	RB	RB		
1 , 0	95					100	100
0 , 1	(65)					72	69
1	74						
2	63						
3	(65)						
0 , 2		76				42	39
1		84					
2	37						
3	(76)						
0 , 3		30	130			16	14
1		29	151				
0 , 4			54	16,2		8,2	6,8
2			92				
0 , 5			11	3,6	18	1,3	1,1
2			12				
0 , 6					1,1	0,09	0,06
1					1,2		
2					1,3		
1 , 7					< 0,3	< 0,023	< 0,015

Tabelle 10b Vibrationsbesetzungszahlen von IF aus



v', v''	$N_{v,F}$					N_v	n_v
	C7	R110	R66	RB	RB		
1 , 0	300					100	100
0 , 1	(300)					55	52
1	150						
2	158						
3	(91)						
0 , 2		96				35	30,8
1		100					
2	96						
3	(200)						
0 , 3		38	68			13	10,5
1		36	79				
0 , 4			31	70		7,5	5,6
2			53				
0 , 5			13	28		2,5	1,7
2			15				
0 , 6				9,3	93	0,9	0,5
1				11,9			
2				8,5			
1 , 7					21	0,2	0,1
3 , 8					< 0,8	< $8 \cdot 10^{-3}$	< $4 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 10c

Vibrationsbesetzungszahlen von IF



v', v''	RB	N_v	n_v
0 , 3		(2,3)	(3,1)
0 , 4	12	3,8	4,8
0 , 5	20	5,6	6,6
2	16		
0 , 6	20	7,5	8,2
1	32		
2	21		
1 , 7	38	10	10
3	29		
4	30		
3 , 8	24	7,5	6,7
5	24		
4 , 9	15	4,7	3,6
6 , 10	<1,5	<0,5	<0,3

Die relativen Besetzungszahlen N_v für alle Vibrationsniveaus erhält man, indem man die verschiedenen, bei einem Vibrationszustand in einem Farbstoffbereich erhaltenen Werte mittelt und die in den unterschiedlichen Farbstoffbereichen gemessenen Werte zueinander normiert.

Bei der Mittelung wurden die ungenaueren, eingeklammerten Werte mit geringerem Gewicht berücksichtigt. Zur Normierung werden die in den jeweils angrenzenden Farbstoffbereichen doppelt gemessenen Besetzungszahlen des gleichen Vibrationsniveaus benutzt.

Die mit den in 6.4. angegebenen Dichte-Fluß-Korrekturfaktoren berechneten Fluß-Besetzungsverteilungen n_v sind in der letzten Spalte angegeben. Diese Werte werden zur weiteren Analyse benutzt.

In der letzten Zeile der Tabelle 10 a und b ist jeweils eine Abschätzung für die maximal mögliche Besetzungszahl des Vibrationsniveaus angegeben, das nicht mehr beobachtet wurde. Die Abschätzung beruht auf der kleinsten Bandenintensität, die noch meßbar gewesen wäre. Die abgeschätzten Besetzungszahlen liegen jeweils deutlich unter der Besetzungszahl für das letzte beobachtete Niveau. Die Besetzungen sind damit mindestens vier Größenordnungen kleiner als die der am stärksten bevölkerten Niveaus, was als Nicht-Besetzung bezeichnet werden kann. Es kann demnach davon ausgegangen werden, daß in der Reaktion $F + CH_3I$ die Vibrationszustände nur bis $v'' = 6$ und in der Reaktion $F + CF_3I$ nur bis $v'' = 7$ besetzt werden. Das ist in voller Übereinstimmung mit den energetisch maximal besetzbaren Vibrationsniveaus, die in Kapitel 6.2. aus der Gesamtenergie E_{tot} der Reaktionen abgeleitet wurden.

Die Übereinstimmung der Besetzungszahlen aus der Analyse verschiedener Banden eines Vibrationsniveaus des Grundzustandes ist im allgemeinen im Rahmen der nach 6.3. zu erwartenden Fehlergrenze von $\pm 10\%$.

Die Besetzungszahlen der Banden 0,4 und 2,4 fallen deutlich aus dem Rahmen dieser Fehlergrenze. Die Meßwerte und Auswertung dieser Banden wurden besonders sorgfältig auf systematische Meß- oder Auswertefehler untersucht. Da kein Fehler gefunden wurde, ist zu vermuten, daß das Verhältnis der aus /15/ entnommenen Franck-Condon-Faktoren der betreffenden Übergänge nicht der Realität entspricht. Mit der vorliegenden Messung ist nicht festzustellen, welches der exakte Wert für die Besetzungszahl des Vibrationsniveaus 4 ist. Der angegebene Mittelwert ist deshalb mit einem Fehler von $\pm 20\%$ behaftet. Auf die reaktionskinetische Interpretation aller Meßwerte hat dieser Fehler allerdings keinen Einfluß.

In Tabelle 10c sind die für die Reaktion $F + ICl$ bestimmten relativen Besetzungszahlen der Vibrationsniveaus aufgetragen. Fast alle Werte wurden im spektralen Bereich des Farbstoffes Rhodamin B bestimmt. Nur die Besetzungszahl für den dritten Vibrationszustand wurde durch eine Abschätzung aus dem in Abb. 15, Kap. 5 gezeigten, stark verrauschten Spektrum im Bereich des Farbstoffes Rhodamin 110 gewonnen. Durch Analyse dieses Spektrums läßt sich auch vermuten, daß das zweite Vibrationsniveau eine ähnliche Besetzungszahl wie das dritte hat. Über die Besetzungszahlen des nullten und ersten Vibrationszustandes von IF, die nur im Bereich des Farbstoffes Coumarin 7 bestimmt werden können, konnten wegen der dort völlig verrauschten Spektren keinerlei Aussagen gewonnen werden. Die Besetzungszahlangabe für das zehnte Niveau ist wieder eine Abschätzung aufgrund der Besetzung, die gerade noch beobachtbar gewesen wäre. Da dieser Wert nur einen Faktor 30 kleiner ist als der Wert für den maximal besetzten Vibrationszustand, kann hier nicht von einer Nicht-Besetzung des zehnten Zustandes gesprochen werden. Es besteht demnach kein Widerspruch dazu, daß der zehnte Vibrationszustand energetisch noch besetzt werden kann, wie in Kapitel 6.2. berechnet wurde.

Die auf den Teilchenfluß korrigierten Besetzungszahlen n_v aus den Tabellen 10 sind in Abb. 18 aufgetragen. Die Besetzungszahl des $v'' = 0$ Niveaus aus den Reaktionen mit CH_3I und CF_3I wurde willkürlich auf 1 normiert. Aussagen über die tatsächlichen relativen Reaktionsquerschnitte der verschiedenen Reaktionen werden unter 7.2. behandelt.

Die Verteilungen in Abbildung 18 enthalten außer der Vibrationsniveauskala noch eine relative Energieskala, die auf die in den einzelnen Reaktionen insgesamt freiwerdende Energie E_{tot} (vgl. 6.2.) bezogen ist.

Die Vibrationsenergieverteilungen von IF aus der Reaktion mit CH_3I und CF_3I in Abb. 18 sind sehr ähnlich. Beide zeigen ein monotonen Abfallen der Besetzungszahlen zu höheren Niveaus, das stärker ist als bei einer thermischen Verteilung. Die Verteilung aus der Reaktion mit ICl unterscheidet sich wesentlich von den beiden anderen. Hier ist eine deutliche Besetzungsinversion zu erkennen.

Der Anteil der gemittelten Vibrationsanregung von IF an der gesamten in der Reaktion freiwerdenden Energie E_{tot} (vgl. 6.2.) ist gegeben durch:

$$\langle f_v \rangle = \frac{\sum_v f_v N_v}{\sum_v N_v}$$

N_v : relative Besetzung des Vibrationsniveaus v
des Grundzustandes

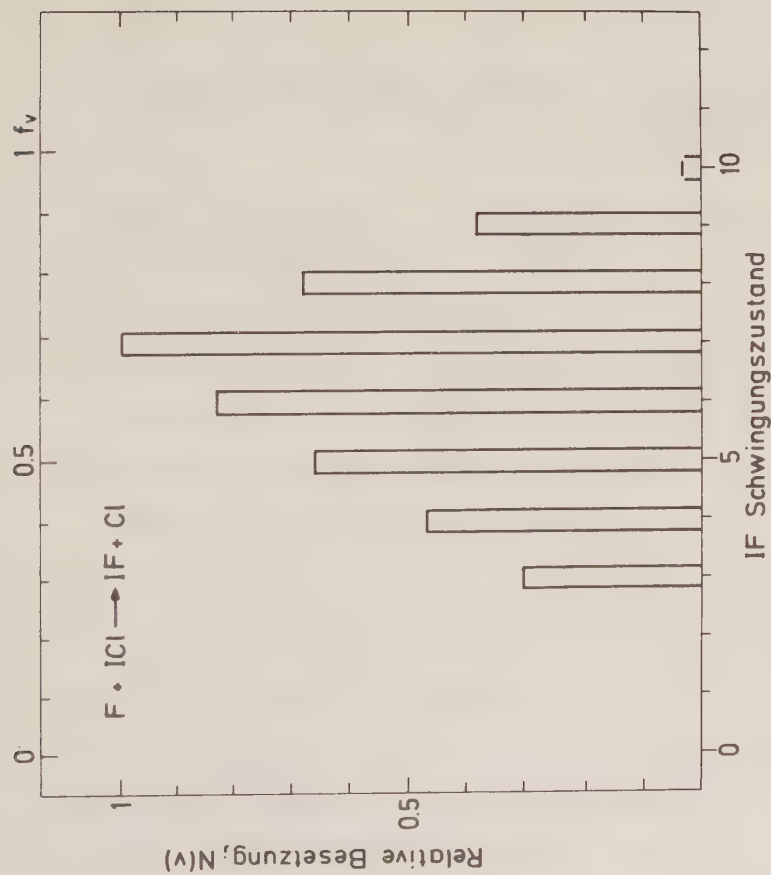


Abb. 18

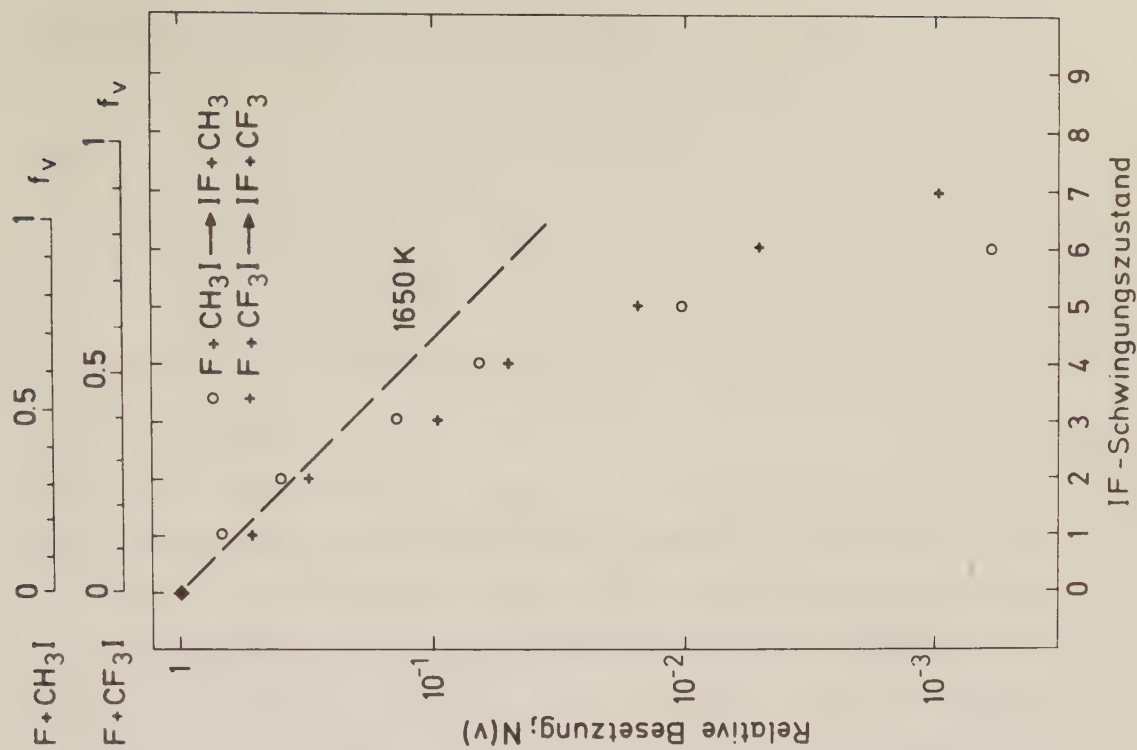
Vibrationsbesetzungsverteilungen der untersuchten Reaktionen. Die angegebenen Werte sind Fluß-Verteilungen.

rechtes Bild:

Vibrationsbesetzungsverteilung von IF aus den Reaktionen $F + CH_3I \rightarrow IF + CH_3$ und $F + CF_3I \rightarrow IF + CF_3$. Die Verteilungen der beiden Reaktionen sind willkürlich zueinander normiert.

oberes Bild:

Vibrationsbesetzungsverteilung von IF aus der Reaktion $F + ICl \rightarrow IF + Cl$.



Für die einzelnen Reaktionen erhält man folgende Werte für $\langle f_v \rangle$ von IF:

$$F + ICl : \langle f_v \rangle = 0,55 \pm 0,05$$

$$F + CH_3I : \langle f_v \rangle = 0,15 \pm 0,02$$

$$F + CF_3I : \langle f_v \rangle = 0,11 \pm 0,02$$

Bei der ersten Reaktion wurde bei der Berechnung von $\langle f_v \rangle$ davon ausgegangen, daß die nicht gemessenen Besetzungszahlen der Vibrationsniveaus $v = 0, 1, 2$ gleich der Besetzungszahl des dritten Vibrationszustandes sind. Die Form der in Abb. 18 gezeigten Verteilung der gemessenen Zustände läßt diese Annahme als eine sinnvolle obere Grenze erscheinen.

7.2. Relative Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Reaktionen

Im spektralen Bereich des Rhodamin B Lasers wurden bei konstantem F-Atomstrahl jeweils zwei Iodidreaktanden kurz nacheinander an den Iodideinlaß angeschlossen und mit gleichem Teilchenstrom eingelassen. Die Intensität der einzelnen Banden des Produktmoleküls IF wurde nach 6.3. bestimmt. Aus den Spektren können nach 6.3. die relativen Dichten M_v^R der IF-Moleküle in den einzelnen Vibrationsniveaus v für die verschiedenen Reaktionen ($R = 1, 2, 3$) bestimmt werden. Da bei den verschiedenen Reaktionen IF-Moleküle im gleichen Schwingungszustand verschiedene Translationsenergien haben, wurden die gemessenen Besetzungszahlen analog zu 6.4. korrigiert. Dadurch erhält man für diese Messungen die relativen Besetzungszahlen m_v^R , die auf den Teilchenfluß bezogen sind.

Mit den relativen Besetzungszahlen n_v^R aus Tabelle 10 kann berechnet werden, wie groß in den einzelnen Reaktionen der Anteil A_v^R der Moleküle in den einzelnen Vibrationsniveaus v an den insgesamt erzeugten Produktmolekülen n^R ist:

$$A_v^R = n_v^R / n^R$$

Dabei ist n^R gegeben durch:

$$n^R = \sum_v n_v^R$$

Der Anteil A_v^R ist unabhängig davon, ob die Besetzungszahlen in der Normierung der n_v^R aus Tabelle 10 oder in der Normierung der m_v^R aus den hier besprochenen relativen Messungen vorliegen.

Die Anzahl m^R der unter den oben beschriebenen Vergleichsbedingungen insgesamt erzeugten Produktmoleküle ergibt sich demnach für jede Reaktion ($R = 1, 2, 3$) zu:

$$m^R = m_v^R / A_v^R$$

Das Verhältnis der jeweils insgesamt erzeugten IF-Moleküle, m^R , entspricht dem Verhältnis der totalen Geschwindigkeitskonstanten k_R für die Erzeugung von IF in den Reaktionen 1, 2, 3:

$$m^1 / m^2 = k_1 / k_2$$

$$m^2 / m^3 = k_2 / k_3$$

Die Messungen ergaben folgende Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten:

$$k_{CF_3I} / k_{CH_3I} = 2,2 \pm 0,5$$

$$k_{CF_3I} / k_{ICl} = 1,8 \pm 0,5$$

Die Geschwindigkeitskonstanten der unterschiedlichen Reaktionen sind durch die Indizes der verschiedenen Iodid-Reaktanden gekennzeichnet.

In einer Arbeit von Appelmann und Clyne /21/ ist für die makroskopische Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $F + ICl \longrightarrow IF + Cl$ ein Wert von $k^{298} = (5 \pm 2) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben.

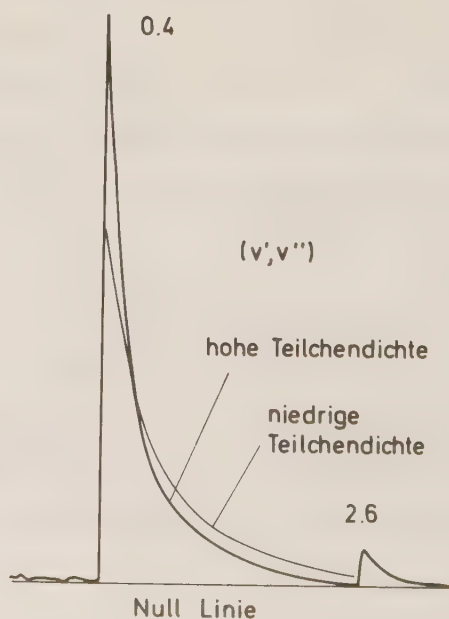
Mit den oben angegebenen Verhältnissen ergeben sich die makroskopischen Geschwindigkeitskonstanten für die anderen beiden Reaktionen.

7.3. Rotationsrelaxation von IF

Zur Auswertung der Vibrationsverteilungen war durch Messungen bei verschiedenen Reaktandenstrahldichten sichergestellt worden, daß das Verhältnis der Flächen verschiedener Banden unabhängig von der Teilchendichte im Streuzentrum war. Bei diesen Messungen stellte sich aber auch heraus, daß die Form der Banden, d.h. die Rotationsverteilung, leicht von der Teilchendichte abhängig war. In Abb. 19 ist die 0,4 Bande bei der Reaktion $F + CF_3I$ für zwei um den Faktor 5 verschiedene Teilchendichten gezeigt. Für die Abbildung wurde das gemessene Fluoreszenzsignal der Bande graphisch geglättet. Man erkennt, daß die höhere Teilchendichte eine Verschiebung der Besetzung hoher Rotationsniveaus zu tieferen Niveaus hin bewirkt.

Abb. 19

Graphisch geglättete 0,4 Vibrationsbande von IF für zwei um den Faktor 5 verschiedene Teilchendichten im Streuzentrum.



Die bei hoher Teilchendichte gemessene detaillierte Intensitätsverteilung der Rotationslinien ist in Abb. 20 gezeigt. Die angegebenen Intensitäten sind die Intensitäten der überlagerten Linien des P- und des R-Zweiges. Die Linien sind durch den jeweiligen Quantenzustand des unteren Niveaus der P-Zweiglinien gekennzeichnet. Die überlagerten R-Zweiglinien ergeben sich durch Addition des Wertes für $\Delta J(P,R)$. Die Verteilung entspricht für $J > 30$ in guter Näherung einer Temperatur von 500 K (vgl. 6.5.). Die tieferen Rotationsniveaus sind überproportional besetzt. Diese Besetzung entspricht einer teilweise relaxierten Verteilung.

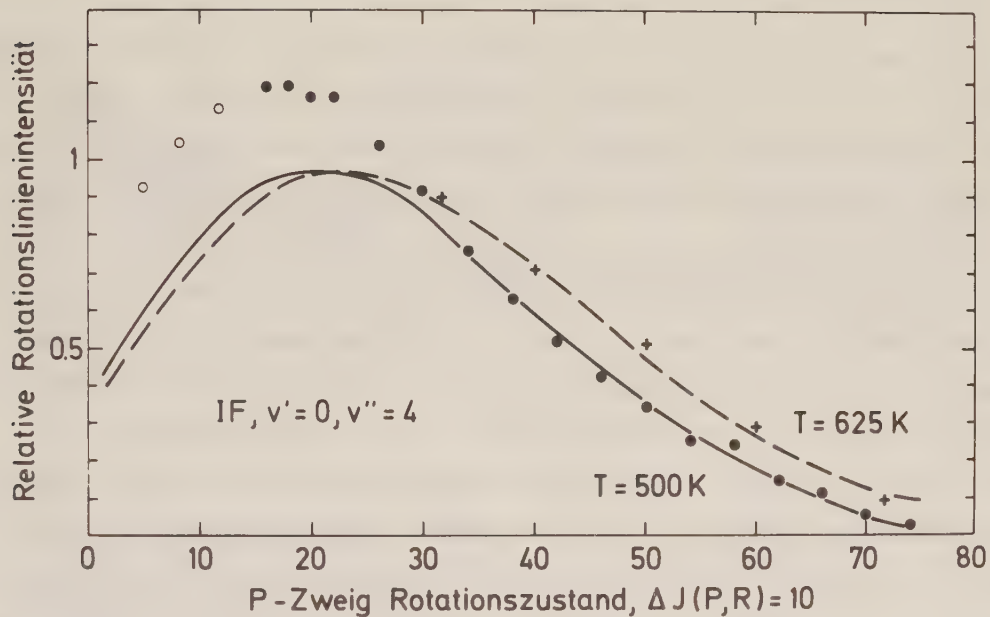


Abb. 20 Intensitätsverteilung der Rotationslinien der 0,4 Bande von IF aus der Reaktion $F + CF_3I \rightarrow IF + CF_3$.

Die vollen Punkte sind Meßwerte bei normaler Teilchendichte im Reaktionszentrum. Die offenen Punkte sind Abschätzungen aus dem nicht mehr in Linien aufgelösten Bereich des Spektrums. Die durchgezogene Linie entspricht der berechneten Intensitätsverteilung für eine Rotationstemperatur von 500 K. Die Kreuze sind aus Abb. 19 übertragene Meßwerte für eine um den Faktor 5 erniedrigte Teilchendichte im Reaktionszentrum. Die gestrichelte Linie entspricht einer berechneten Intensitätsverteilung für eine Rotationstemperatur von 625 K.

Nach Abb. 19 wurde die Verteilung bei niedriger Teilchendichte in Abb. 20 eingetragen. Es ergibt sich eine Verteilung mit höherer Temperatur $T = 625$ K. Das bedeutet eine um 25 % höhere mittlere Rotationsenergie als bei der hohen Teilchendichte.

Bei einer Verringerung der Dichte der Reaktandenstrahlen um einen Faktor 10 erniedrigt sich das IF Fluoreszenzsignal um einen Faktor 100. Eine detaillierte Auswertung aller rotationsaufgelösten Banden bei niedriger Teilchendichte war deshalb aus Gründen des verschlechterten Signal-Rauschverhältnisses nicht möglich.

In Anbetracht der relativen Teilchendichten und der Strahlgeometrie im Streuzentrum werden die IF-Produktmoleküle nicht untereinander Energie durch Stöße austauschen können. Die Rotationsrelaxation wird im wesentlichen durch Stöße mit den Molekülen aus der F-Atomquelle bedingt sein. Die Rotationsrelaxation von IF wird deshalb bei den drei untersuchten Reaktionen und in den verschiedenen Vibrationsniveaus nicht prinzipiell unterschiedlich sein. Die oben bestimmte Energiekorrektur von + 25 % wird deshalb in guter Näherung für alle gemessenen Rotationsverteilungen des Produktmoleküls IF gelten. Eine angenommene Schwankung des tatsächlichen Korrekturfaktors zwischen 12,5 % und 37,5 % würde einem Fehler des Wertes für die Rotationsenergie von ± 10 % entsprechen.

Die Teilchendichte im Reaktionszentrum konnte aus Gründen des Signal-Rauschverhältnisses nicht so weit reduziert werden, daß die Rotationsverteilungen bei weiterer Reduzierung eindeutig konstant blieben. Es muß deshalb durch eine zusätzliche Überlegung sichergestellt werden, daß die gemessenen Verteilungen nicht vollständig durch Relaxation bestimmt sind und der oben angegebene Korrekturfaktor sinnvoll ist.

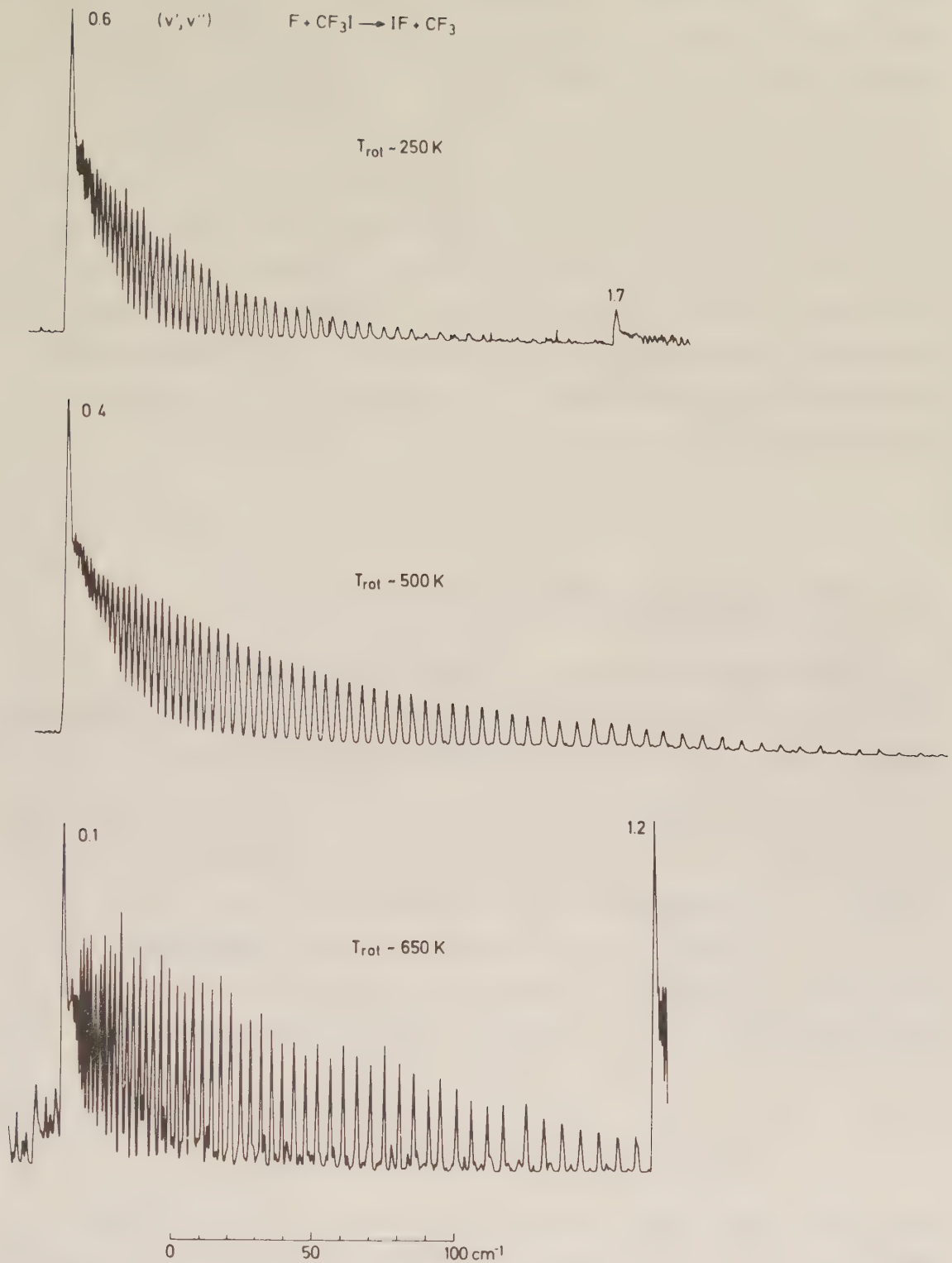


Abb. 21 Schwingungsbanden mit Rotationsauflösung von IF aus der Reaktion $F + CF_3I \rightarrow IF + CF_3$. Die drei Banden entsprechen den Vibrationszuständen $v'' = 1, 4, 6$. Sie haben deutlich verschiedene Rotationstemperaturen.

Für die verschiedenen Vibrationszustände ergeben sich auch bei hoher Teilchendichte Rotationsverteilungen, die deutlich verschiedenen Rotationstemperaturen entsprechen (Tabelle 11, 7.4.). Für die Reaktion $F + CF_3I$ sind in Abb. 21 die rotationsaufgelösten Banden des ersten, dritten und fünften Schwingungszustandes wiedergegeben. Man erkennt an diesen Spektren schon direkt die verschiedenen Rotationstemperaturen. Wenn die Rotationsverteilungen überwiegend durch Relaxation bestimmt wären, müßten im Gegensatz zur tatsächlichen Beobachtung alle Vibrationsniveaus ähnliche Rotationsverteilungen haben. Die Annahme einer nur teilweisen relaxierten Rotationsverteilung ist also sinnvoll.

7.4. Rotations-Besetzungsverteilungen von IF

Alle rotationsaufgelösten IF-Banden der Reaktionen $CH_3I + F$ und $CF_3I + F$ wurden nach der in 6.5. dargestellten Methode ausgewertet. Von relativ überhöhten Besetzungszahlen für die niedrigen Rotationsniveaus abgesehen (vgl. 7.3.), ergab sich immer eine relativ gute Übereinstimmung mit thermischen Verteilungen. Die resultierenden Temperaturen T sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Die Fehlerangaben $\pm \Delta T$ wurden durch Variation der Temperatur der berechneten Verteilung bestimmt und geben die Grenze an, bei der die berechnete Verteilung eindeutig von der gemessenen Verteilung abweicht. Abb. 22 zeigt für das 0,1 Band von IF aus der Reaktion $F + CF_3I$ die gemessene Intensitätsverteilung und die zwei berechneten Grenzverteilungen.

Neben den direkt aus den Spektren bestimmten Rotationstemperaturen T , die nach 7.3. durch Relaxation leicht verfälscht sind, sind in Tabelle 11 auch die voraussichtlich ursprünglichen Rotationstemperaturen T_k angegeben, die nach 7.3. um 25 % höher liegen als die direkt gemessenen. Die korrigierten Werte sind in Abb. 23 graphisch dargestellt.

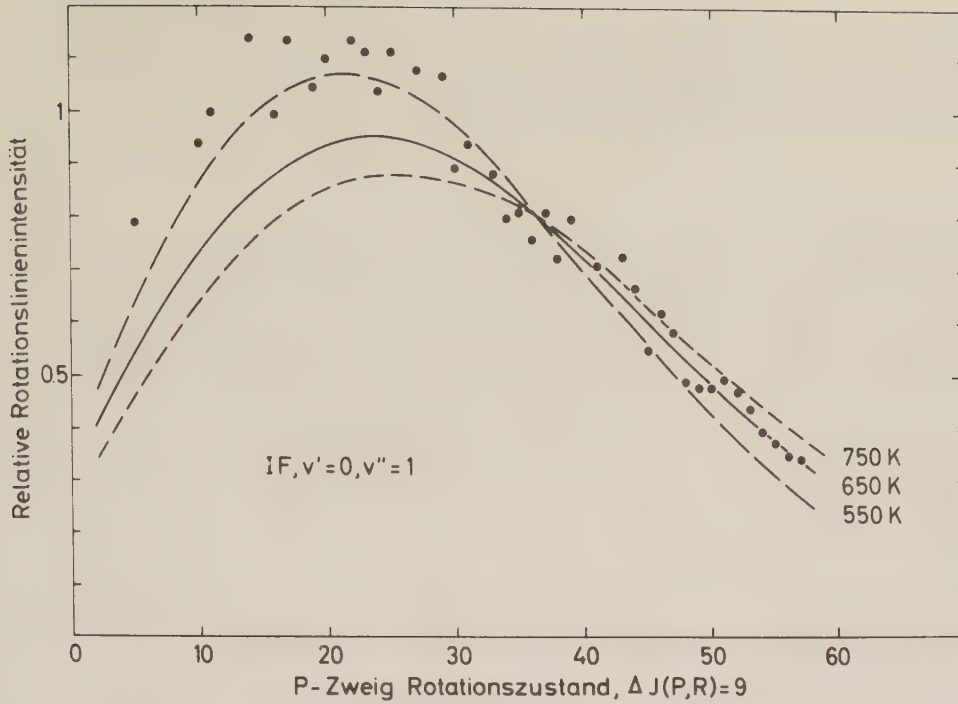


Abb. 22

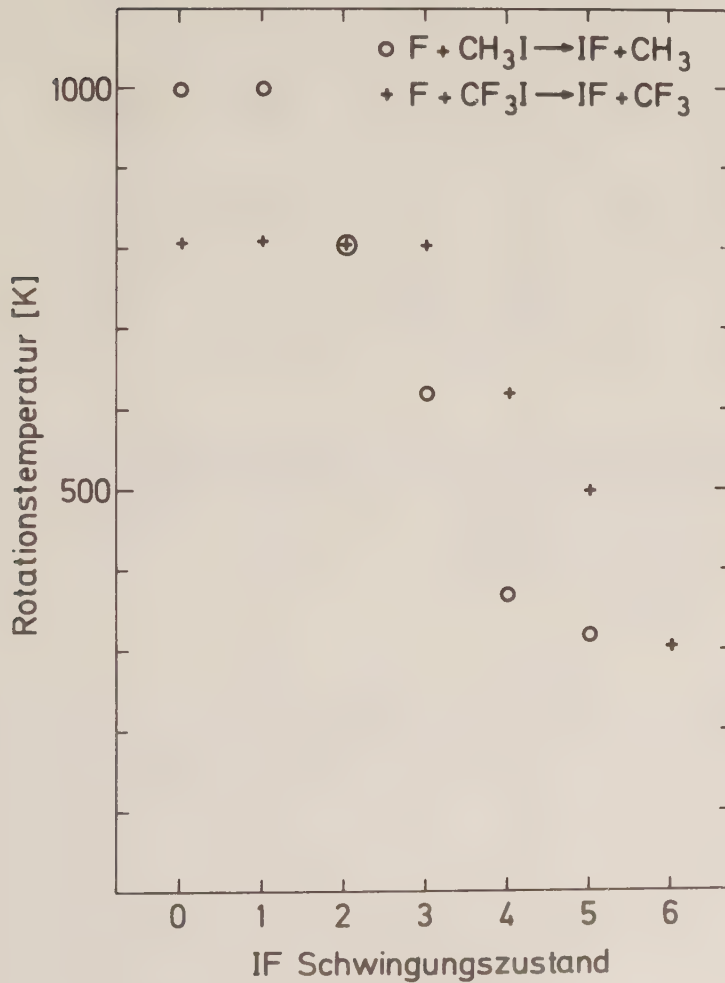


Abb. 23

Abb. 22

Intensitätsverteilung der Rotationslinien der O,1 Bande von IF aus der Reaktion $\text{F} + \text{CF}_3\text{I} \rightarrow \text{IF} + \text{CF}_3$. Die Punkte sind Meßwerte. Die durchgezogene Linie entspricht der berechneten Intensitätsverteilung für eine Rotationstemperatur von 650 K. Die beiden gestrichelten Kurven entsprechen einer Rotationstemperatur von 750 und 550 K.

Abb. 23

Rotationstemperaturen der verschiedenen Schwingungszustände von IF aus den angegebenen Reaktionen.

Tabelle 11 Rotationstemperaturen [K] in den
Schwingungszuständen von IF

v', v''	$F + CH_3I \longrightarrow IF + CH_3$			$F + CF_3I \longrightarrow IF + CF_3$		
	T	$\pm \Delta T$	T_k	T	$\pm \Delta T$	T_k
2 , 0	800	200	1000	650	200	810
0 , 1				650	100	810
2	800	150	1000	650	150	
1 , 2	650	150	800	650	150	810
0 , 3	500	75	620	650	100	810
0 , 4	300	50	370	500	50	620
0 , 5	275	50	340	400	50	500
0 , 6				250	50	310

Der mittlere Anteil der Reaktionsenergie, der in Rotationsanregung geht, $\langle f_r \rangle$, ist gegeben durch

$$\langle f_r \rangle = \frac{\sum_v N_v \langle f_r(v) \rangle}{\sum_v N_v}$$

N_v ist die relative Besetzungszahl des Vibrationszustandes v ,
 $\langle f_r(v) \rangle$ ist die mittlere Rotationsenergie in diesem Zustand,
sie kann wie folgt berechnet werden:

$$\langle f_r(v) \rangle = T_r(v) / E_{tot}$$

Dabei ist $T_r(v)$ die Rotationstemperatur im Zustand v und E_{tot} die bei der Reaktion freiwerdende Energie (6.2.) in Einheiten von [K].

Mit den korrigierten Temperaturen T_k aus Tabelle 11 wurden für die zwei angegebenen Reaktionen folgende mittlere Rotationsenergien des Produktes IF berechnet:

$$\text{F} + \text{CH}_3\text{I} : \langle f_r \rangle = 0,17 \pm 0,03$$

$$\text{F} + \text{CF}_3\text{I} : \langle f_r \rangle = 0,12 \pm 0,03$$

Für die Reaktion $\text{F} + \text{ICl}$ konnten wegen der starken Überlappung der IF-Banden und des schlechten Signalrauschverhältnisses keine rotationsaufgelösten Spektren gewonnen werden. Eine Analyse der Bandenformen in den vorliegenden unaufgelösten Spektren, Abb. 12 in Kap 5, läßt erkennen, daß im Gegensatz zur Vibrationsbesetzung keine Inversion der Rotationsbesetzung der einzelnen Vibrationsniveaus vorliegt. Aus einem Vergleich mit den Banden der IF Vibrationsniveaus $v'' = 4, 5, 6$ bei der Reaktion $\text{F} + \text{CF}_3\text{I}$, kann bei der Reaktion mit ICl auf eine temperaturähnliche Rotationsverteilung geschlossen werden. Für die angegebenen Niveaus liegt die Rotationstemperatur von IF bei 1200 ± 600 K.

Für den mittleren in Rotationsanregung fließenden Teil der Gesamtenergie kann man damit eine grobe Abschätzung machen und erhält folgenden Wert:

$$\text{F} + \text{ICl} : \langle f_r \rangle = 0,14 \pm 0,07$$

8. Diskussion der Ergebnisse

Die Reaktion $F + CH_3I$ wurde bereits durch Setser et al. /20/ und Farrar und Lee /19/ untersucht.

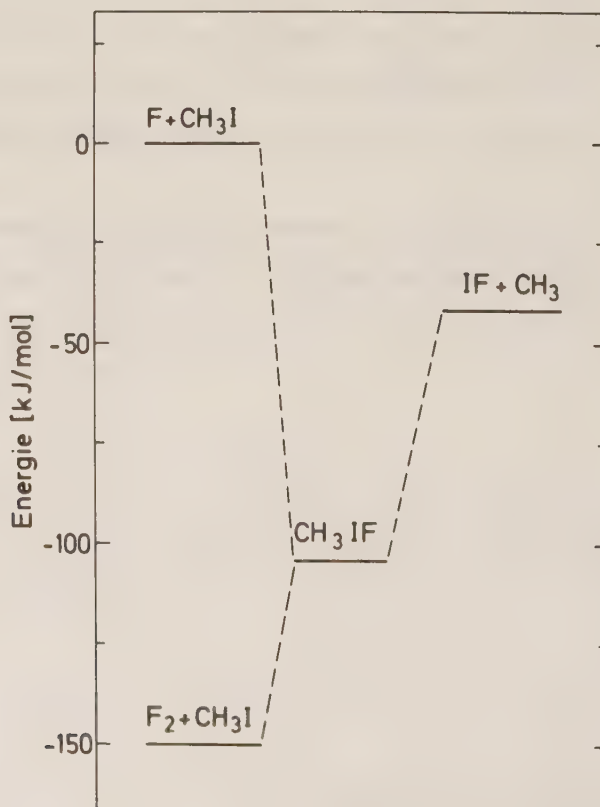
Die erste Arbeit befaßt sich nur mit dem Reaktionskanal, der HF als Produkt hat. Aus der IR-Chemolumineszenz des HF-Moleküls wurde die Besetzungsverteilung bestimmt. Ein Vergleich mit Trajektorienrechnungen /43/ legt es nahe, diese Reaktion als Abstraktionsreaktion zu beschreiben.

Aus der Arbeit von Farrar und Lee /19/, in der die Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung des Produktmoleküls IF bestimmt wird, geht hervor, daß dieser Reaktionskanal über einen anderen Reaktionsmechanismus abläuft. Aus der Vorwärts-Rückwärts-Symmetrie der Winkelverteilung im Schwerpunktsystem wird auf einen Reaktionsablauf über einen langlebigen Komplex CH_3IF geschlossen. Dieser Komplex konnte bei der Reaktion $F_2 + CH_3I \longrightarrow CH_3IF + F$ massenspektrometrisch nachgewiesen werden /19/.

Die energetischen Relationen für diesen Komplex sind nach /19/ in Abb. 24 gezeigt.

Abb. 24

Energetische Lage des CH_3IF -Komplexes bei den angegebenen Reaktionen.



In der vorliegenden Arbeit wurde der zu HF führende Reaktionskanal qualitativ durch HF ($v = 3$ $v = 0$) Chemolumineszenz nachgewiesen. Ein quantitativer Vergleich mit dem durch laserinduzierte Fluoreszenz beobachteten IF-Reaktionskanal ist nicht möglich, da die relative Anzahl der beobachteten chemolumineszierenden und laserinduziert fluoreszierenden Moleküle nicht mit genügend kleinem Fehler abgeschätzt werden kann.

Die durch laserinduzierte Fluoreszenz bestimmte Vibrationsverteilung von IF (vgl. Abb. 18, 7.1.) verläuft für die ersten Vibrationsniveaus nahezu thermisch mit einer Temperatur von 1650 K, fällt aber für höhere Vibrationsniveaus wesentlich stärker ab. Die Rotationsverteilungen sind in guter Näherung durch eine Temperatur bestimmt, die mit steigendem Vibrationsniveau abfällt. Die Anteile der Reaktionsenergie, die in Vibrationsanregung, 15 %, und Rotationsanregung, 17 %, fließen, sind etwa gleich groß. Diese Ergebnisse stehen prinzipiell in Einklang mit dem Modell, daß die Reaktion über einen langlebigen Komplex abläuft.

Die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen detaillierten Ergebnisse über die Rotations- und Vibrationsverteilungen sollten es ermöglichen, verschiedene reaktionskinetische Modelle in bezug auf die Vorhersagbarkeit der gemessenen Verteilungen zu testen.

In der Arbeit von Farrar und Lee /19/ wird aus der gemessenen Translationsenergie berechnet, daß etwa 70 % der Reaktionsenergie in interne Freiheitsgrade der Produktmoleküle IF und CH_3 fließt. Diese Angabe beruht auf der in /19/ verwendeten Exothermizität der Reaktion von 46 kJ/mol. Dieser Wert muß aufgrund genauerer Angaben für die Dissoziationsenergie bzw. Bildungsenthalpie von IF und CH_3I in /15/ und /18/ auf 36 kJ/mol korrigiert werden (vgl. Kap. 3).

Der Anteil der internen Anregung an der Gesamtenergie reduziert sich dadurch auf etwa 60 %. Für die mittlere Rotations- und Vibrationsanregung von IF wurden in der vorliegenden Arbeit 15 % und 17 % gemessen. Für die interne Anregung von CH_3 verbleibt ein Energieanteil von 28 %. Damit ist der Energiefluß in der Reaktion $\text{F} + \text{CH}_3\text{I} \longrightarrow \text{IF} + \text{CH}_3$ vollständig bestimmt:

$$\begin{array}{lll} E_{\text{tr}}(\text{IF}, \text{CH}_3) & = & 0,4 \quad E_{\text{tot}} \\ E_{\text{int}}(\text{IF}) & = & 0,32 \quad E_{\text{tot}} \\ E_{\text{int}}(\text{CH}_3) & = & 0,28 \quad E_{\text{tot}} \end{array}$$

Die Reaktion $\text{F} + \text{CF}_3\text{I} \longrightarrow \text{IF} + \text{CF}_3$ wurde bisher noch nicht detailliert untersucht. Die in Kap. 7 bestimmten Rotations- und Vibrationsverteilungen von IF sind bei dieser Reaktion ähnlich wie die der $\text{F} + \text{CH}_3\text{I}$ Reaktion. Die Anteile der Reaktionsenergie, die in Vibrationsanregung, 11 %, und Rotationsanregung, 12 %, fließen, sind, wie bei der Reaktion mit CF_3I , etwa gleich groß. Diese Ergebnisse legen es nahe, einen Reaktionsablauf über einen, bisher allerdings noch nicht nachgewiesenen, CF_3IF Zwischenzustand zu vermuten. Auch die nur wenig unterschiedlichen Reaktionsquerschnitte (vgl. 7.2.) deuten auf einen verwandten Reaktionsmechanismus hin.

Der Anteil der internen Anregung des IF-Moleküls an der insgesamt freiwerdenden Energie beträgt bei der $\text{F} + \text{CF}_3\text{I}$ Reaktion (vgl. 7) nur etwa 23 %. Das bedeutet, daß bei dieser Reaktion wesentlich mehr Energie in Translationsenergie und/oder interne Anregung des zweiten Reaktionsproduktes, CF_3 fließt.

Die Reaktion $F + ICl \longrightarrow IF + Cl$ unterscheidet sich von den beiden anderen Reaktionen dadurch, daß das zweite Reaktionsprodukt keine internen Freiheitsgrade hat. In interne Anregung von IF fließt hierbei ein Energieanteil von etwa 70 %. Das ist deutlich mehr als bei den beiden anderen Reaktionen. Für die $F + ICl$ Reaktion liegt eine Winkelverteilungsmessung des IF Moleküls von Grice et al. /22/ vor, die auf einen Reaktionsablauf über einen $FICl$ Zwischenzustand schließen läßt. Die Existenz dieses Moleküls wurde in /37/ nachgewiesen.

Überraschenderweise ergeben die Messungen der vorliegenden Arbeit eine stark invertierte Vibrations-Besetzungsverteilung und eine nicht statistische Aufteilung der Reaktionsenergie in Vibrationsanregung 55 % und Rotationsanregung 14 %. Solche Verteilungen werden üblicherweise /41/, /44/ nur einer direkten Reaktion zugeschrieben. Bei genauerer Betrachtung ist dies aber kein Widerspruch zu den Winkelverteilungsmessungen. Denn die symmetrische Streuwinkelverteilung und die statistische Energieverteilung sind zwei verschiedene, voneinander unabhängige Kriterien für einen Reaktionsablauf über einen langlebigen Zwischenzustand /41/. Um die erste, schwächere Bedingung zu erfüllen, muß der Zwischenzustand nur eine Lebensdauer haben, die größer ist als eine Rotationsperiode; um die zweite Bedingung zu erfüllen, muß bei dem Reaktionsablauf jede "Erinnerung" an die Bedingungen vor der Reaktion verloren gehen.

Die vorliegenden Ergebnisse können also so interpretiert werden, daß die Lebensdauer des Zwischenzustandes lang genug ist, um eine sphärische Gleichverteilung der reaktiv gestreuten IF-Moleküle zu bewirken, andererseits aber zu kurz ist, um eine statistische Besetzung der internen Freiheitsgrade des IF Moleküls zu erreichen.

Die in der vorliegenden Arbeit für die Reaktion $F + ICl$ ermittelten experimentellen Daten sollten die Möglichkeit bieten, mit detaillierten reaktionskinetischen Modellen den Reaktionsablauf nachzuvollziehen.

In der Arbeit von Farrar und Lee /19/ wird berichtet, daß bei der Reaktion $F + CH_3I$ die Winkelverteilung von IF mit steigender Reaktandenenergie zunehmend asymmetrisch wird. Es wird daraus geschlossen, daß sich der Reaktionsablauf bei hohen Stoßenergien einer direkten Reaktion nähert. Mit den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Methoden wird es möglich sein, die interne Energieverteilung von IF aus dieser Reaktion ebenfalls bei erhöhten Stoßenergien zu messen. Es ist dabei von besonderem Interesse, ob sich auch die Energieverteilungen so ändern werden, daß auf einen direkten Reaktionsablauf geschlossen werden kann.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte experimentelle Technik ermöglicht es, die detaillierten reaktionskinetischen Untersuchungen direkt auf Reaktionen mit den Produktmolekülen BrF und ICl auszudehnen (vgl. Kap. 3). Dadurch wird das detaillierte Studium einer Klasse von Interhalogenreaktionen möglich, über die bisher nur wenig Information vorliegt.

9. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit liefert die detaillierten internen Zustandsverteilungen für das Produktmolekül IF bei den drei Reaktionen,



Als experimentelle Methoden wurden gekreuzte Reaktanden-Molekularstrahlen und laserinduzierte Fluoreszenz zur Produktanalyse eingesetzt. Dazu wurden erstmals eine vollständig kryogepumpte Vakuumapparatur und kontinuierliche Farbstofflaser verwendet.

Bei den ersten beiden Reaktionen wurde durch den Einsatz kontinuierlicher Laser ein für Produktspektren unter Molekularstrahlbedingungen bisher nicht erreichtes Signalrauschverhältnis von besser als 10^3 erzielt. Damit war eine detaillierte Auflösung der Rotationsstruktur der Spektren möglich. Bei der Reaktion $\text{F} + \text{ICl}$ war wegen der Fluoreszenz des Reaktanden ICl die Beobachtung der IF-Fluoreszenz nur durch Kombination von kontinuierlichem Anregungslaser und phasenempfindlicher Nachweisteknik möglich.

Die Ergebnisse der durchgeführten Messungen zeigen den detaillierten Ablauf der untersuchten Reaktionen. Bei den ersten beiden Reaktionen ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit der Annahme, daß die Reaktionen über einen langlebigen Zwischenzustand ablaufen. Die Reaktion mit ICl stellt dagegen einen experimentell bisher nicht nachgewiesenen Grenzfall dar. Hier wurde eine stark invertierte Vibrationsverteilung gemessen, obwohl aus Winkelverteilungsmessungen auf einen Reaktionsablauf über einen langlebigen Zwischenzustand geschlossen werden kann /22/.

Literaturverzeichnis

- / 1/ A. Schultz, H.W. Cruse, R.N. Zare
J. Chem. Phys. 57, 1354 (1972)

- / 2/ D. Beck, E.F. Greene, J. Ross
Disc. Faraday Soc. 17, 54, (1954)
E.H. Taylor, S. Datz,
J. Chem. Phys. 23, 1711 (1955)

- / 3/ Y.T. Lee, J.D. McDonald, P.R. Le Breton, D.R. Herschbach
Rev. Sci. Instr. 40, 1402 (1969)

- / 4/ R.C. Miller, P. Kusch
Phys. Rev. 99, 1314 (1955)

- / 5/ T.P. Schafer, P.E. Siska, J.M. Parson, F.P. Tully,
W.C. Wong, Y.T. Lee
J. Chem. Phys. 53, 3385 (1970)

- / 6/ R.R. Herm, D.R. Herschbach
J. Chem. Phys. 43, 2139 (1965)

- / 7/ S. Freund, G.A. Fisk, D.R. Herschbach, W. Klemperer
J. Chem. Phys. 54, 2510 (1971)

- / 8/ P.E. Charters, J.C. Polanyi
Can. J. Chem. 38, 1742 (1960)

- / 9/ C. Ottinger, R.N. Zare
Chem. Phys. Lett. 5, 243 (1971)

- /10/ A. Siegel, A. Schultz
Chem. Phys. 28, 265 (1978)

- /11/ P.J. Dagdigian, R.N. Zare
J. Chem. Phys. 61, 2464 (1974)
- /12/ M.A.A. Clyne, A.H. Curran
in Gaskinetics and Energy Transfer Vol. 2
Ed. P.G. Ashmore, R.J. Donovan
The Chem. Soc. Burlington House London, S. 239,
(1977)
- /13/ J.A. Coxon
in Molekular Spectroskopy
The Chem. Soc. Berlington House London, S. 177
(1973)
- /14/ M.A.A. Clyne, A.H. Curran, J.A. Coxon
J. Mol. Spec. 63, 43 (1976)
- /15/ M.A.A. Clyne, I.S. McDermid
J. Chem. Soc. Faraday Transac. II, 72, 2242 und
2252 (1976)
- /16/ M.A.A. Clyne, I.S. McDermid
J. Chem. Soc. Faraday Transac. II 73, 1094 (1977)
- /17/ JANAF Thermochemical Tables
sec. Ed. US Nat. Bur. Stand. (1971)
- /18/ S.A. Kudchadker, A.P. Kudchadker
J. Phys. Chem. Ref. Dat. 4, 457 (1975)
- /19/ J.M. Farrar, Y.T. Lee
J. Chem. Phys. 63, 3639, (1975)
- /20/ D.J. Bogan, D.W. Setser
J. Chem. Phys. 64, 586 (1976)

- /21/ E.H. Appelman, M.A.A. Clyne
J. Chem. Soc. Farraday Transac. I, 71, 2072 (1975)
- /22/ R. Grice
in Molecular Scattering: Physical and Chemical
Applications; Ed. K.P. Lawley, J. Wiley, S. 284 (1975)
- /23/ G.A. Capelle, H.P. Broida
J. Chem. Phys. 58, 4212 (1973)
- /24/ H.C. Berg, D. Kleppner
Rev. Sci. Instr. 33, 248 (1962)
- /25/ Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties
NBS Technical Note 270 - 3 (1968)
- /26/ A.R. Durie
Proc. Roy. Soc. A 207, 388 (1951)
- /27/ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie
Syst. Nr. 8, Verlag Chemie (1933)
- /28/ A.R. Durie
Can. J. Phy. 44, 337 (1966)
- /29/ J.W. Birks, S.D. Gabelnick, H.S. Johnston
J. Mol. Spec. 57, 23 (1975)
- /30/ P.J. Dagdigian, H.W. Cruse, A. Schultz, R.N. Zare
J. Chem. Phys. 61, 4450 (1974)
- /31/ W.B. Miller, S.A. Safron, D.R. Herschbach
Dissc. Faraday Soc. 44, 108 (1967)
- /32/ G. Herzberg,
Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold
Ltd. (1950)

- /33/ A.A. Banks, H.J. Emeléus, R.N. Haszeldine, V. Kerrigan
J. Chem. Soc. London, 1948, 2188 (1948)
- /34/ Handbook of Chemistry and Physics
Chem. Rubber Press (1974)
- /35/ G.E. Gibson, H.C. Ramsperger
Phys. Rev. 30, 598 (1927)
- /36/ Beilstein,
Handbuch der Organischen Chemie, Springer Berlin (1975)
- /37/ M.J. Coggiola, J.J. Valentini, Y.T. Lee
J. Chem. Kinet. 8, 605 (1976)
- /38/ P.J. Dagdigian, H.W. Cruse, R.N. Zare
Chem. Phys. 15, 249 (1976)
- /39/ R. Boyd, G. Downs, J. Dow, C. Horrex
J. Phys. Chem. 67, 719 (1963)
- /40/ E. Hulthén, N. Johanson, U. Pilsäter
Arkiv Fysik, 14, 31 (1958)
E. Hulthén, N. Jarlsäter, L. Koffmann
Arkiv Fysik, 18, 479 (1960)
- /41/ Molecular reaction dynamics;
R.D. Levine, R.B. Bernstein
Oxford University Press, New York (1974)
- /42/ G.W. Holleman, J.I. Steinfeld
Chem. Phys. Lett. 12, 431 (1971)
- /43/ R.N. Zare, P.J. Dagdigian
Science 185, 739 (1974)

- /44/ R.L. Johnson, K.C. Kim, D.W. Setser
J. Phys. Chem. 77, 2499 (1973)
- /45/ I.W.M. Smith
in Gaskinetics and Energy Transfer Vol. 2
Ed. P.G. Ashmore, R.J. Donovan
The Chem. Soc. Burlington House London, S. 1
(1977)
- /46/ R.N. Sileo, T.A. Cool
J. Chem. Phys. 65, 117 (1976)

Herrn Professor Dr. H. Walther danke ich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit.

Herrn Dr. J. Wanner möchte ich danken für die sehr gute Zusammenarbeit, die vielen anregenden Diskussionen und die tatkräftige Unterstützung bei den Experimenten.

Herrn H. Käsbauer und Herrn K. Stockinger danke ich für ihre wertvolle technische Hilfe beim Aufbau der Experimente.

Lebenslauf

- Lothar Stein,
23. 6. 1952 geboren in Radebeul/Dresden als
Sohn des Dipl.-Ing. Erhard Stein
und seiner Ehefrau Christa, geb. Irmer
- 1958 - 1962 Volksschule in Nürnberg und Essen
- 1962 - 1970 Mathematisch naturwissenschaftliches
Gymnasium in Essen,
Abschluß mit Abitur
- 1970 - 1976 Studium der Physik an der Technischen
Universität Hannover,
Abschluß mit Diplom
- 1976 - 1978 Promotionsstudium an der Ludwig-
Maximilians-Universität München und
Anfertigung der Dissertation in der
Projektgruppe für Laserforschung
der Max-Planck-Gesellschaft in Garching

